THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

542
J15

307

Return this book on or before the *Latest Date* stamped below. A charge is made on all overdue books.

U. of I. Library

JAN 6 1938

APR 21 1938

JAN 25 1941

SEP 22 1942

DEC 14 1945

8057-S

TRAITÉ

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

AVIS

Tous nos dessins étant originaux et pris en général dans notre laboratoire, la reproduction en est interdite et sera poursuivie en contrefaçon ; il en sera de même, en vertu des traités internationaux, de toute traduction non autorisée par l'auteur.

MOBILIER D'UN LABORATOIRE DE CHIMIE ÉLÉMENTAIRE

Le mobilier d'un laboratoire de chimie élémentaire se compose de petites cornues de verre et de terre, d'un certain nombre de tubes percés propres à être recourbés, de petits verres à pied dits *verres à réactifs*, d'une petite cuve de bois portant à l'intérieur, horizontalement, une petite planche percée de trous. Cette cuve, appelée *cuve à eau*, doit toujours être pleine d'eau ; elle sert à recueillir les gaz non solubles dans l'eau.

Une autre cuve plus petite, dite *cuve à mercure*, est aussi nécessaire pour recueillir les gaz solubles dans l'eau et insolubles dans le mercure. Elle doit toujours être pleine de mercure.

A ces objets de première nécessité il faut ajouter quelques petites *éprouvettes*, un petit *fourneau*, une *lampe à alcool* et des *flacons* de la valeur de 10 à 15 cent. pour recevoir les produits. Au début, un laboratoire ne doit pas coûter plus de 15 à 20 francs.

PRODUITS INDISPENSABLES. — Acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et acétique ; un demi-litre de chacun de ces acides suffit à la fois.

Bioxyde de manganèse, chlorate de potasse, sel marin dit chlorure de sodium, zinc et fer en petits morceaux, phosphore. On achète les produits selon les besoins et en petite quantité.

Dans les expériences de laboratoire, on ne doit jamais employer à la fois plus de 5 à 10 grammes d'un corps.

PARIS. — E. DE SOYE, IMPRIMEUR, PLACE DU PANTHÉON, 2.

TRAITÉ

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

EXPÉRIMENTALE ET APPLIQUÉE

suivi

D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE POUR RECONNAITRE LES MÉTAUX, LES BASES, LES ACIDES, LES SELS ET LES PRINCIPAUX CORPS QUE L'ON RENCONTRE DANS L'INDUSTRIE ET DANS LA NATURE

ILLUSTRÉ DE 200 BELLES GRAVURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE

accompagné

D'UNE NOTICE BIOGRAPHIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PRINCIPAUX CHIMISTES AUXQUELS LA SCIENCE DOIT SES PROGRÈS

augmenté

D'UNE SÉRIE DE PROBLÈMES DONNÉS DANS LES CONCOURS AVEC LES SOLUTIONS

A l'usage des Établissements d'instruction, des aspirants aux grades des Facultés, des candidats aux Écoles du gouvernement, des industriels, des agriculteurs, des médecins et des professions libérales ;

PAR

J. JACOB

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES
ANCIEN PROFESSEUR DE L'UNIVERSITÉ, MEMBRE DU JURY A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1855, ETC.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

PARIS

CHEZ L'AUTEUR ÉDITEUR

Place de l'Estrapade, 1, au coin de la rue des Postes

ET CHEZ TOUS LES LIBRAIRES

542
S
15

a. c.
s. c. Chemistry

542
J15

TRAITÉ

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

LIVRE I

PRINCIPES DE LA CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS GÉNÉRALES

1. **Objet de la chimie.** — La chimie a pour objet l'étude des changements permanents qu'éprouvent les corps, soit dans leurs propriétés, soit dans leur constitution, lorsqu'ils sont en contact immédiat les uns avec les autres.

2. **Changements des corps.** — Pour se faire une idée des changements que peuvent subir les corps, il suffit de regarder ce qui se passe autour de nous. Au foyer domestique, le bois brûle, dégage de la chaleur, de la lumière, puis se transforme en produits volatils, en cendres. Quand un vigneron foule le raisin dans sa cuve, il produit un liquide plus ou moins sucré, qui devient d'abord alcoolique, puis acide, s'il est abandonné longtemps au contact de l'air.

Lorsqu'un métallurgiste fond un minerai de fer avec du charbon, il en fait de la fonte, du fer ou de l'acier, selon les besoins. La chimie apprend à connaître tous ces changements et à les prévoir.

3. **Phénomènes.** — Un phénomène est un effet de la nature c'est ce qui fixe l'attention. On distingue deux sortes de phénomènes, les *phénomènes physiques* et les *phénomènes chimiques.*

Un *phénomène physique* est un changement qui arrive dans a nature d'un corps sans en altérer la constitution.

Un *phénomène chimique*, au contraire, est un changement qui modifie la nature d'un corps. Ainsi, frottez un bâton de cire à

1774

cacheter avec de la laine ou de la soie, il attirera les corps légers, comme de petits morceaux de papier, des barbes de plume; mais la nature du corps ne sera pas changée : c'est un phénomène physique. Chauffez au rouge un morceau de fer, trempez-le ensuite dans de l'eau, puis abandonnez-le à l'air, il finira par se couvrir de rouille, il changera de nature, son poids ne sera plus le même : c'est un phénomène chimique.

4. **Rapports entre la physique et la chimie.** — La physique traite plus spécialement des phénomènes qui modifient les corps sans les altérer; la chimie, au contraire, étudie particulièrement les changements qui modifient la nature des corps. Ces deux sciences cependant ne peuvent pas être entièrement séparées, elles s'entr'aident continuellement. La chimie emprunte à la physique ses appareils pour constater certaines propriétés, et réciproquement la physique se sert d'un grand nombre des résultats fournis par la chimie.

5. **Propriétés des corps.** — On appelle propriété d'un corps une manière d'être de ce corps qui sert souvent à le différencier des autres corps. Ainsi la porosité, la couleur, sont des propriétés.

On distingue dans les corps trois sortes de propriétés : les *propriétés physiques,* les *propriétés chimiques* et les *propriétés organoleptiques.*

1° *Propriétés physiques.* Une propriété physique est celle qui n'est pas due à l'altération d'un corps. Par exemple la densité, la chaleur spécifique, la forme cristalline, la température de fusion, sont des propriétés physiques.

2° *Propriétés chimiques.* Une propriété chimique est celle qui se présente quand un corps est modifié dans sa nature par une cause quelconque. Faites chauffer dans un ballon de verre de la limaille de fer avec du soufre, le fer changera de nature : c'est une propriété chimique.

3° *Propriétés organoleptiques.* Les propriétés organoleptiques sont les causes à peu près inconnues auxquelles on rapporte les actions que les corps exercent sur l'odorat, le toucher, le goût. Ces propriétés ne servent ordinairement que par comparaison. Ainsi on dit : tel corps est gras au toucher, tel autre a une saveur amère.

6. **Corps simples et corps composés.** — On est convenu d'appeler *corps simples* ceux dont on n'a pu jusqu'à présent retirer qu'une seule et même substance, comme le fer, le cuivre, le zinc, etc. On appelle, au contraire, *corps composés* ceux dont on peut extraire plusieurs substances : tels sont le bois, le sucre, l'alcool, la potasse, la craie.

7. **Radical.** — Dans les corps composés, on donne souvent le

nom de *radical* au corps simple ou au corps complexe jouant le rôle d'un corps simple.

8. **Matière.** — On désigne sous le nom de *matière*, de *substance*, tout ce qui tombe immédiatement sous nos sens.

9. **Divisibilité de la matière.** — On ne peut pas diviser la matière à l'infini. Sans doute, par la pensée, il sera toujours possible de supposer une portion de la matière, quelque minime qu'elle soit, partagée en deux ou plusieurs parties ; mais par l'expérience, la division à l'infini est inadmissible ; il ne serait plus possible d'interpréter les phénomènes chimiques.

10. **Atome, molécule.** — On nomme *atome* la partie qu'on ne peut plus diviser. Le mot *molécule* est tantôt employé comme synonyme d'atome et tantôt comme indiquant une réunion d'atomes.

11. **Etats des corps.** — Les corps se présentent sous trois états : ils sont *solides, liquides* ou *gazeux*.

Il n'y a pas d'impossibilité à croire que tous les corps soient susceptibles de passer par les trois états.

Dans la nature, on trouve des corps qui sont toujours à l'état solide, d'autres à l'état liquide, quelques-uns à l'état de gaz.

12. **Causes du changement d'état des corps.** — Les principales causes du changement d'état d'un corps sont : l'élévation et l'abaissement de température, la compression, les dissolvants et les réactions chimiques.

L'étude de la chimie nous fera connaître avec détail ces différentes causes.

13. **Analyse et synthèse.** — On désigne sous le nom d'*analyse* l'opération qui consiste à décomposer les corps en leurs éléments, et on appelle *synthèse* l'opération inverse, qui consiste à réunir les éléments pour constituer un corps. La chimie élémentaire est à la fois analytique et synthétique, car elle apprend à désunir les corps et à en constituer.

14. **Force moléculaire.** — On nomme *force moléculaire* tout ce qui produit ou tend à produire un mouvement quelconque dans les molécules des corps. La force moléculaire prend les noms de force de *cohésion*, d'*affinité*, de *dissolution*, selon le point de vue sous lequel on l'envisage.

1° *Cohésion.* On désigne sous le nom de *cohésion* la force qui réunit les molécules d'un même corps simple. Ainsi, c'est en vertu de la cohésion que les molécules du fer restent soudées ensemble.

2° *Affinité.* L'affinité est la force qui réunit entre elles les molécules de plusieurs corps simples ou composés. C'est en vertu de l'affinité que l'oxygène s'unit au plomb dans le minium. Chaque corps porte avec lui une affinité plus ou moins grande

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

pour les autres corps. Pourquoi? On l'ignore. La différence des affinités tient à la nature des corps. Toutefois l'affinité ne peut s'exercer qu'autant que la cohésion moléculaire a été vaincue.

3° *Force de dissolution.* — La force de dissolution est celle qui s'exerce quand un solide, un liquide ou un gaz sont en contact avec une substance liquide. Elle tend à écarter les molécules les unes des autres. Ainsi, quand on dissout du sucre dans de l'eau, les molécules du sucre se disséminent dans toute la masse du liquide.

15. **Combinaison.** — On dit que deux ou plusieurs corps se combinent entre eux lorsqu'ils en forment un autre qui diffère, par ses propriétés, des éléments qui ont servi à le former.

Ainsi, lorsque, dans un *matras* (ballon de verre), on chauffe un mélange de soufre et de tournure de cuivre, on forme un corps qui ne ressemble plus, ni par l'odeur, ni par la couleur, ni par la saveur, à du soufre ou à du cuivre.

16. **Mélange.** — Un mélange est la réunion de deux ou plusieurs corps sans changement de nature. Ainsi, agitez ensemble du soufre en poudre et de la limaille de fer, vous faites un mélange et non une combinaison. Par une action mécanique, les matières pourront toujours être séparées. Mettez, en effet, ce mélange dans de l'eau, le soufre, plus léger que le fer, restera à la surface. Après plusieurs lavages, vous séparerez le fer du soufre. On pourrait séparer le soufre d'une autre manière. En effet, le soufre se dissout dans le sulfure de carbone et dans la benzine ; si l'on verse sur le mélange l'un de ces deux liquides, le soufre se dissoudra et le fer restera. De même la poudre des armes à feu est un mélange de charbon, de soufre et de salpêtre. Mettez une petite quantité de poudre dans de l'eau chaude, puis agitez le mélange et filtrez la liqueur, le salpêtre passera en dissolution, et le soufre et le charbon resteront sur le filtre. Pour séparer le charbon d'avec le soufre, il suffira de mettre le mélange dans un tube fermé par un bout, avec du sulfure de carbone ; le soufre se dissoudra et le charbon restera.

Ces exemples démontrent que, dans les mélanges, les corps ne sont pas modifiés, puisqu'on peut les séparer mécaniquement.

17. **Cristallisation.** — On dit qu'un corps est *cristallisé* quand, après avoir passé par l'état liquide ou par l'état gazeux, il redevient solide en affectant une forme géométrique qui est toujours la même lorsque les conditions sont identiques.

Les corps qui n'affectent pas de formes géométriques sont dits *amorphes*.

Nous dirons plus loin comment on peut faire cristalliser les corps et quelles sont les formes qu'ils peuvent prendre. Il suffit pour le moment de savoir que certains corps affectent des formes géométri-

l
de
l'a
ide
19.
certa
fait
diam
ce

er,
te.
eux
em-

tées
nt

25. **Division en métalloïdes et en métaux.** — La division en *métalloïdes* et en *métaux* est tout à fait arbitraire, on la conserve par habitude; cependant, on peut dire que les métaux se distinguent des métalloïdes en ce que, avec l'oxygène, ils forment ce qu'on appelle en chimie des *bases*, tandis que les *métalloïdes* ne forment jusqu'à présent avec l'oxygène que des composés *neutres* ou *acides*; en outre, les métaux possèdent, quand ils sont en masse, un éclat caractéristique appelé *éclat métallique;* il sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Les *métalloïdes*, au contraire, sont dénués, en général, d'éclat; ils conduisent mal ou moins bien la chaleur et l'électricité.

Il est évident, d'ailleurs, que le mot *métalloïde*, qui veut dire corps ayant l'apparence d'un métal, ne peut pas s'appliquer directement à l'oxygène, à l'hydrogène et à l'azote, qui sont des gaz.

LISTE DES MÉTALLOÏDES ET DES MÉTAUX

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

MÉTALLOÏDES

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brome.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX

Aluminium.	Erbium.	Niobium.	Tantale.
Antimoine.	Étain.	Or.	Terbium.
Argent.	Fer.	Osmium.	Thallium.
Baryum.	Glucinium.	Palladium.	Thorium.
Bismuth.	Ilménium.	Pelopium.	Titane.
Cæsium.	Iridium.	Platine.	Tungstène.
Cadmium.	Lanthane.	Plomb.	Uranium.
Calcium.	Lithium.	Potassium.	Vanadium.
Cérium.	Magnésium.	Rhodium.	Yttrium.
Chrome.	Manganèse.	Rubidium.	Zinc.
Cobalt.	Mercure.	Ruthénium.	Zircornium.
Cuivre.	Molybdène.	Sodium.	
Didyme.	Nickel.	Strontium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS

ACIDES, OXYDES, SELS ET CORPS SANS OXYGÈNE

ACIDES

26. **Acides.** — On nomme *acides* les corps solides, liquides ou gazeux qui jouissent de la propriété de rougir une dissolution de

teinture bleue de tournesol ou un morceau de papier imbibé de cette teinture. Les acides solides ne jouissent pas tous de cette propriété; c'est pourquoi on définit un acide d'une manière plus générale, en disant que c'est un corps qui peut s'unir aux *bases* pour former des *sels*.

Le mot *acide* vient d'*acetum*, vinaigre, parce que, dans l'origine, on appelait acides les corps qui avaient une saveur aigre, analogue au vinaigre.

On distingue deux sortes d'acides, savoir : les acides formés par un corps simple uni à l'oxygène, qu'on connaît sous le nom d'*acides oxygénés* ou *oxacides*, et les acides formés par un corps simple, autre que l'oxygène, uni à l'hydrogène, appelés *acides hydrogénés* ou *hydracides*.

27. **Oxacides.** — Lorsqu'un métalloïde, un métal ou un corps composé jouant le rôle de l'un de ces corps, n'est susceptible de se combiner avec l'oxygène qu'en une seule proportion pour former un acide, on termine le nom du métalloïde ou du métal en *ique*, en ayant soin de placer le mot *acide* avant le nom du métal. Par exemple, l'acide formé par le carbone combiné avec l'oxygène s'appelle *acide carbonique;* celui formé par le bore avec l'oxygène se nomme *acide borique*, etc.

Quand le corps simple est susceptible de former deux acides avec l'oxygène, l'acide le moins oxygéné des deux est terminé en *eux*, et le plus oxygéné en *ique*. Depuis l'adoption de cette règle, on a découvert que certains corps simples peuvent former plus de deux acides avec l'oxygène; pour ne pas changer la nomenclature, on a conservé les terminaisons *eux* et *ique*, et on est convenu de placer la préposition *hypo* avant le nom de chacun des acides terminés en *eux* et en *ique*... Cette préposition indique un acide contenant moins d'oxygène que l'acide terminé en *eux* ou en *ique*. Ainsi, le soufre forme avec l'oxygène les acides *hyposulfureux, sulfureux, hyposulfurique, sulfurique*.

Lorsqu'il existe un acide plus oxygéné que l'acide terminé en *ique*, on met la préposition *per* ou *hyper* devant le nom de l'acide. Par exemple, le chlore forme avec l'oxygène les acides *hypochloreux, chloreux, hypochlorique, chlorique*, et l'acide *perchlorique* ou *hyperchlorique*.

28. **Hydracides.** — On donne le nom d'*hydracides*, comme nous l'avons dit, à des composés binaires acides formés par la combinaison d'un métalloïde, autre que l'oxygène, avec l'hydrogène.

Pour désigner un de ces acides, après le mot acide on met le nom du radical, en le faisant suivre de la terminaison *hydrique*, qui rappelle l'hydrogène. Par exemple, le chlore avec l'hydro-

gène forme l'*acide chlorhydrique;* le brome, l'*acide bromhydrique;* l'iode, l'*acide iodhydrique;* le cyanogène, l'*acide cyanhydrique.*

UNIVERSITY OF LIBRARY ILLINOIS

OXYDES

29. **Oxydes.** — On nomme *oxydes* les composés binaires oxygénés qui jouissent de la propriété de ramener au bleu la teinture rouge de tournesol et de n'exercer aucune action sur la même teinture bleue.

Les oxydes qui bleuissent le tournesol jouissent également de la propriété de verdir le sirop de violette.

Toutefois ces propriétés ne sont applicables qu'aux oxydes qui peuvent se dissoudre dans l'eau.

Lorsqu'un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un oxyde, on le désigne par le mot *oxyde* suivi du nom du corps simple, précédé de la préposition *de.* Ainsi, la combinaison du potassium, du sodium avec l'oxygène, se nomme *oxyde de potassium, oxyde de sodium.*

Si le corps simple peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène et former plusieurs oxydes, on fait précéder le mot *oxyde* des prépositions *proto, sesqui, bi* ou *deuto, tri, quadri, per,* qui indiquent des proportions croissantes d'oxygène : par exemple, *protoxyde de manganèse, sesquioxyde de manganèse, bioxyde de manganèse, peroxyde de manganèse.*

Dans ces combinaisons, les proportions d'oxygène sont entre elles comme les nombres 1, 1 ½, 2, etc. La préposition *per* sert toujours à désigner l'oxyde le plus oxygéné conservant encore le caractère d'oxyde. Ainsi on dit indifféremment bioxyde de manganèse ou peroxyde de manganèse, parce que le manganèse ne forme pas de combinaisons plus oxygénées. Les mots *tri, quadri,* servent à désigner les oxydes trois ou quatre fois aussi oxygénés que le protoxyde.

Presque toujours les derniers degrés d'oxydation d'un métal représentent de véritables acides : par exemple, les acides ferrique, manganique, permanganique.

30. **Bases.** — On donne le nom de *bases* ou d'*oxydes basiques* aux oxydes qui, en s'unissant aux acides, forment des sels. Tous les oxydes ne sont pas nécessairement des bases : ainsi le bioxyde de manganèse n'est pas une base; réciproquement, toutes les bases ne sont pas nécessairement composées d'un métal et d'oxygène. Il y a des bases qui contiennent un *radical* formé de plusieurs éléments et d'oxygène. Ainsi l'oxyde d'ammonium, qu'on

connaît sous le nom d'*ammoniaque*, est composé d'un radical multiple et d'oxygène. Lorsqu'un oxyde joue le rôle de base, c'est toujours l'oxyde formé d'un radical et de 1 d'oxygène ou de 1 ½, qui entre en combinaison. Ainsi le protoxyde de fer, le sesquioxyde de fer, sont des bases. Depuis quelque temps, certains chimistes terminent le nom du corps simple en *eux* et en *ique*, suivant le degré d'oxydation, lorsque l'oxyde joue le rôle de base. Ainsi on dit indifféremment : oxyde de potassium, oxyde de sodium, ou *oxyde potassique*, *oxyde sodique*, protoxyde de mercure ou *oxyde mercureux*, bioxyde de mercure ou *oxyde mercurique*.

SELS

31. **Sel.** — Un sel est le résultat de la combinaison d'un acide et d'une base.

Voici la règle que l'on suit pour la dénomination des sels : Tout acide oxygéné terminé en *ique* change sa terminaison en *ate* dans un sel.

Tout acide oxygéné terminé en *eux* prend la terminaison *ite* dans un sel.

Par exemple, l'acide sulfurique et le protoxyde de plomb, en s'unissant ensemble, forment le *sulfate de protoxyde de plomb*, ou, par abréviation, le *sulfate de plomb*, ou, comme on dit encore, le *sulfate plombique*. L'acide sulfureux, en s'unissant à l'oxyde de potassium, qu'on appelle encore *potasse*, forme le *sulfite d'oxyde de potassium*, ou *sulfite de potasse*, ou encore *sulfite potassique*. Il arrive souvent qu'un acide s'unit à une base en plusieurs proportions et réciproquement. Dans ce cas, on met devant l'acide ou la base les prépositions *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri*.

L'expérience a montré et l'analyse a confirmé que dans un sel, si l'acide peut s'unir avec la base en plusieurs proportions, la quantité d'acide entrant dans la première combinaison étant représentée par 1, les autres seront représentées par 1 ½, 2, 3, 4, etc. Ainsi on dit : sesquisulfate, bisulfate, trisulfate, etc.

Dans un sel, lorsque l'acide est uni à la base de manière à en neutraliser les effets, on dit qu'il est *neutre*. C'est à cause de cela qu'on définissait autrefois *un sel neutre* un sel qui, en dissolution dans l'eau, n'a plus la propriété de rougir ou de bleuir la teinture de tournesol. Ainsi, lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur une dissolution de potasse, il arrive un moment où la liqueur n'agit plus sur le tournesol ; on dit alors que le sel est neutre. Quand la proportion d'acide est plus grande que dans le sel neutre, on l'appelle *sel acide*.

Réciproquement, si la base est en excès, le sel est dit *basique*. On met encore le mot *sous* devant le nom générique du sel pour indiquer un sel basique. Ainsi on dit *sous-acétate de plomb*, *sous-azotate de bismuth*.

32. **Différence dans la neutralité des sels.** — La neutralité d'un sel dépend des forces relatives des acides et des bases. Par rapport aux réactifs colorés, une base forte ne peut jamais être complétement neutralisée par un acide faible. Réciproquement, une base faible ne peut pas détruire d'une manière complète la réaction qu'un acide fort exerce sur les réactifs colorés. Il faut tenir compte aussi de la sensibilité du réactif.

Cette observation fait voir que la définition d'un acide et d'une base ne peut rien avoir d'absolu. Il y a, en effet, des corps qui jouent le rôle d'*acide* par rapport à des bases énergiques, et le rôle de *base* par rapport à des acides énergiques. Par exemple, l'alumine, qui est un oxyde, joue le rôle d'acide lorsqu'elle est en contact avec la potasse; elle engendre l'aluminate de potasse; tandis qu'avec l'acide sulfurique, elle fait fonction de base et forme le sulfate d'alumine.

33. **Sels doubles.** — Quand deux sels se combinent entre eux, ils forment des composés plus complexes appelés *sels doubles*. Ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse unis ensemble engendrent l'alun, qui n'est rien autre chose qu'un sulfate double d'alumine et de potasse.

34. **Distinction des acides et des bases par l'électricité.** — A l'aide d'une pile électrique, on peut reconnaître l'élément acide et l'élément basique d'un sel. Pour cela, dans un tube en U, de verre, ouvert par les deux bouts (fig. 2), on verse une dissolution de sulfate neutre de potasse, après l'avoir colorée avec un peu de sirop de violette, qui a la propriété d'être rougi par les acides et verdi par les bases alcalines; on plonge ensuite les deux pôles d'une pile en activité dans les deux branches du tube. On voit, au bout de peu de temps, que la liqueur devient verte au pôle négatif, tandis qu'elle devient rouge au pôle positif. Cette expérience prouve que le pôle négatif attire les bases, et le pôle positif les acides. Comme l'électricité a la propriété d'attirer toujours à elle les corps chargés de fluide contraire, on en conclut que les molécules des bases sont électro-positives, et celles des acides électro-négatives.

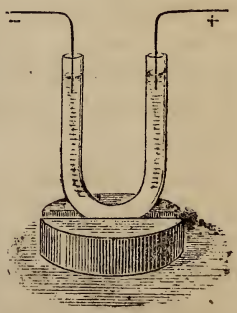

Fig. 2.

Ces propriétés n'ont cependant rien d'absolu, car, en physique,

on démontre que tel corps peut être électro-positif par rapport à un autre et électro-négatif par rapport à un troisième.

La manière dont un sel est décomposé sous l'influence de la pile peut suffire, dans certains cas, pour caractériser ses deux éléments.

Si cependant la pile est très-énergique, le composé peut être entièrement détruit et se résoudre en ses éléments simples. Lorsque la pile est faible, l'acide se sépare seulement de la base, l'acide se rend toujours au pôle positif de la pile, et la base au pôle négatif.

COMPOSÉS BINAIRES NE CONTENANT PAS D'OXYGÈNE

35. **Règles.** — Quand un métalloïde autre que l'oxygène se combine avec un métal, s'il forme un composé qui n'est ni acide ni basique, on termine le nom de ce métalloïde en *ure,* et on le fait suivre du nom du métal : par exemple, du soufre combiné avec du fer forme du *sulfure de fer;* du chlore avec du sodium engendre du *chlorure de sodium* (sel de cuisine); avec du cuivre il forme du *chlorure de cuivre.*

Si un *hydracide* (acide hydrogéné) se combine avec un oxyde, il en résulte un composé dans lequel le métalloïde conserve la terminaison *ure.* Par exemple, l'acide chlorhydrique, en réagissant sur de l'oxyde de fer, forme du *chlorure de fer;* l'acide sulfhydrique avec l'oxyde de plomb, forme du *sulfure de plomb.* L'hydrogène et l'oxygène éliminés s'unissent entre eux pour former de l'eau.

Si le métalloïde se combine en plusieurs proportions avec le métal, on met devant son nom les mots *proto, sesqui, deuto,* ou *bi, tri, quadri, penta,* etc., *per,* selon les quantités. Ainsi, le potassium forme avec le soufre cinq composés qui, pour 1 en poids de métal, contiennent 1, 1 ½, 2, 3, 4, 5 de soufre; on dira : *protosulfure, sesquisulfure, bisulfure, trisulfure, quadrisulfure, pentasulfure de potassium.*

Les métalloïdes autres que l'oxygène peuvent former entre eux un grand nombre de combinaisons. La règle suivie est la même que celle employée pour désigner les combinaisons d'un métalloïde et d'un métal : ainsi on dit, *chlorure d'hydrogène, sulfure d'hydrogène, protochlorure de soufre, perchlorure de soufre.*

Remarque. — Certains métalloïdes, en se combinant entre eux, forment des acides plus ou moins énergiques. Ainsi le *chlorure d'hydrogène,* le *fluorure d'hydrogène,* le *sulfure d'hydrogène,* sont des acides. On a adopté pour ces acides une règle particulière de nomenclature : on les connaît sous le nom d'*hydracides.* Par

exemple, le chlorure d'hydrogène s'appelle *acide chlorhydrique*, le sulfure d'hydrogène, *acide sulfhydrique*. Ce défaut d'unité dans la règle vient de ce qu'à l'origine de la nomenclature on croyait que l'hydrogène jouait dans ces acides un rôle analogue à celui de l'oxygène dans les acides oxygénés. Il y avait là une erreur, parce que l'oxygène est toujours électro-négatif dans les acides oxygénés, tandis que l'hydrogène est électro-positif dans les acides hydrogénés.

Exception pour les composés gazeux. Lorsqu'un métalloïde, en se combinant avec l'hydrogène, forme un composé gazeux insensible ou peu sensible aux réactifs colorés, on donne aux combinaisons formées des noms qui s'écartent plus ou moins des règles établies. Ainsi les carbures d'hydrogène gazeux sont appelés *hydrogènes carbonés;* les phosphures d'hydrogène, *hydrogènes phosphorés;* le sulfure d'hydrogène, *hydrogène sulfuré.*

36. **Sulfacides, sulfo-bases, sulfo-sels, chloracides, etc.** — On nomme *sulfacides* les sulfures qui jouent le rôle d'acides; *sulfo-bases* ceux qui jouent le rôle de bases, et *sulfo-sels* ceux qui ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons analogues aux sels. Ainsi, le soufre et le carbone forment une combinaison qu'on désigne sous le nom de *sulfure de carbone.* Ce sulfure est un *sulfacide* correspondant par ses propriétés à l'acide carbonique. C'est à cause de cela qu'on lui donne encore le nom d'*acide sulfo-carbonique.* De même que l'acide carbonique forme avec les bases des *carbonates*, de même l'acide sulfo-carbonique forme avec les *sulfures basiques* ou *sulfo-bases* des sels appelés *sulfo-carbonates.* Par exemple, le sulfure de carbone combiné avec le sulfure de potassium forme le *sulfo-carbonate de sulfure de potassium.* Par suite d'une abréviation incorrecte, on dit souvent *sulfo-carbonate de potasse.*

Les *chlorures*, les *bromures*, les *iodures* et les *fluorures* peuvent aussi se combiner entre eux et former des corps que l'on regarde comme des sels. L'un des corps joue le rôle d'acide et l'autre celui de base. Ainsi, le chlorure d'or se combine avec le chlorure de potassium.

Il y a encore quelques rares exceptions consacrées par l'usage, nous les signalerons à mesure qu'elles se présenteront.

37. **Genre et espèce.** — Dans les composés binaires comme dans les sels, le corps électro-négatif représente le *genre*, et le corps électro-positif, l'espèce. Ainsi, dans le chlorure de fer, le chlore est le genre, et le fer, l'espèce. De même, dans le sulfate de potasse, l'acide sulfurique est le genre, et la potasse, l'espèce.

HYDRATES

38. **Rôle des hydrates.** — L'eau est un composé binaire qui joue le rôle d'acide par rapport aux bases fortes, et le rôle de base par rapport aux acides énergiques. Dans les deux cas, elle forme de véritables sels.

On a donné le nom d'*hydrates* aux sels dans lesquels l'eau joue le rôle d'acide; dans ce cas, elle représente le genre. Ainsi on dit *hydrate de potasse, hydrate de chaux.* Dans le langage ordinaire, on dit aussi *potasse hydratée, chaux hydratée.*

Lorsque l'eau joue le rôle de base, elle devrait être désignée comme une base; dans la pratique, on ne suit pas cette règle. Ainsi, au lieu de dire *sulfate d'eau*, *phosphate d'eau*, on dit *acide sulfurique hydraté*, *acide phosphorique hydraté.*

ALLIAGES

39. **Alliage.** — On donne le nom d'*alliage* à l'union des métaux entre eux. Ainsi on dit *alliage de cuivre et de zinc*, *alliage de plomb et d'étain.* Lorsque le mercure fait partie d'un alliage, on lui donne le nom d'*amalgame.* Ainsi l'alliage d'argent et de mercure se nomme *amalgame d'argent*, celui d'étain et de mercure, *amalgame d'étain.* Le mot mercure est remplacé par le mot amalgame.

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

40. **Loi des équivalents.** — On nomme *équivalents chimiques* ou simplement *équivalents* les nombres qui expriment les proportions en poids suivant lesquelles les corps se combinent, ou les quantités pondérales des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons.

La théorie des équivalents repose sur cette loi, établie par l'expérience, que *les corps se combinent toujours en poids, en quantités constantes et invariables.*

Pour établir la loi des équivalents, il a été nécessaire de faire l'analyse d'un certain nombre de corps composés ayant un élément commun. Ainsi on a trouvé, par exemple, que 8 gr. d'oxygène en poids se combinent avec 1 gr. d'hydrogène pour faire 9 gr. d'eau.

De même, 8 gr. d'oxygène se combinent avec 35 gr. 5 de chlore, 16 gr. de soufre, 108 gr. d'argent, 28 gr. de fer, etc.

Les quantités (en poids) 1 gr. d'hydrogène, 35 gr. 5 de chlore, 16 gr. de soufre, 108 gr. d'argent, 28 gr. de fer, qui peuvent s'unir avec la même quantité, 8 gr. d'oxygène, sont appelées *quantités équivalentes* ou simplement *équivalents*.

Ainsi lorsque, dans un composé, la quantité d'oxygène qui y entre est représentée par 8 gr., la quantité de chlore qui se combinera avec ce poids d'oxygène sera représentée par 35 gr. 5; celle du soufre, par 16 gr.; celle de l'argent, par 108 gr.

Toutes ces quantités peuvent se substituer rigoureusement les unes aux autres; elles *s'équivalent*. Ce qui est dit de l'oxygène, du chlore, du soufre, est applicable à tous les autres corps.

41. **Détermination des équivalents.** — Pour donner une idée de la marche qu'on a suivie dans la détermination des équivalents, celui de l'hydrogène étant pris pour unité, nous remarquerons qu'en faisant l'analyse de 100 gr. d'eau, qui est un composé d'oxygène et d'hydrogène, on a trouvé :

88,87 d'oxygène
et 11,13 d'hydrogène.

Cela posé, on peut dire : si 11,13 d'hydrogène sont représentés par 1, 88,87 d'oxygène seront représentés par x. Ce rapport peut s'écrire ainsi :

$$\frac{11,13}{1} = \frac{88,87}{x}, \text{ d'où } x = \frac{88,87}{11,13} = 8.$$

Si, au lieu de prendre l'équivalent de l'hydrogène pour terme de comparaison, on prenait l'équivalent de l'oxygène en le représentant par 100, partant toujours de l'analyse de l'eau pour déterminer l'équivalent de l'hydrogène par rapport à l'oxygène, on aurait le rapport :

$$\frac{88,87}{100} = \frac{11,13}{x}, \text{ d'où } x = 12,50.$$

Comme les équivalents ne sont que des rapports de poids, on peut remarquer que le rapport entre 100 et 12,50 est le même que celui entre 8 et 1.

Si l'on voulait avoir l'équivalent de l'argent, on chaufferait un poids déterminé d'oxyde d'argent; par la chaleur, l'oxygène se dégagerait et le résidu représenterait le poids de l'argent. C'est ainsi qu'en chauffant 10 gr. d'oxyde d'argent, on a trouvé 9 gr. 311 d'argent et 0 gr. 689 d'oxygène. Cela posé, pour avoir l'équivalent de l'argent, on établit l'égalité suivante :

$$\frac{0,689}{8} = \frac{9,311}{x}, \text{ d'où } x = 108.$$

TABLEAU DES SYMBOLES ET DES ÉQUIVALENTS DES MÉTALLOÏDES ET DES MÉTAUX

L'équivalent de l'hydrogène étant pris pour unité.

MÉTALLOÏDES

Hydrogène	H	1	Iode	Io	127
Oxygène	O	8	Azote	Az. ou N. (de nitrogène)	14
Soufre	S	16	Phosphore	Ph	31
Sélénium	Se	40	Arsenic	As	75
Tellure	Te	64	Carbone	C	6
Fluor	Fl	19	Bore	Bo	11
Chlore	Cl	35.5	Silicium	Si	21
Brome	Br	80			

MÉTAUX

Thallium	Th	204	Zinc	Zn	33
Cæsium	Cs	133.4	Vanadium	Vn	68.5
Rubidium	Rb	85.35	Cadmium	Cd	56
Potassium	K (kalium)	39.14	Uranium	U	60
Sodium	Na (natrium)	23	Tungstène	Tg ou W (wolfram)	92
Lithium	Li	7	Molybdène	Mo	48
Calcium	Ca	28	Osmium	Os	99.5
Strontium	Sr	43.75	Tantale	Ta	192
Baryum	Ba	68.50	Titane	Ti	25
Magnésium	Mg	12	Étain	Sn (stannum)	59
Aluminium	Al	13.75	Antimoine	Sb (stibium)	120.5
Glucinium	Gl	7	Niobium	Nb	49
Zirconium	Zr	33.58	Pelopium	»	»
Yttrium	Y	32	Ilmenium	»	»
Thorium	To	59.50	Cuivre	Cu	31.75
Cérium	Ce	47.25	Plomb	Pb	103.5
Lanthane	La	48	Bismuth	Bi	106
Didyme	Di	»	Mercure	Hg (hydrargyrum)	100
Erbium (?)	Er	»	Palladium	Pd	53.25
Terbium (?)	Tr	»	Rhodium	Rh	52.16
Manganèse	Mn	27.50	Ruthénium	Ru	52.16
Fer	Fe	28	Argent	Ag	108
Nickel	Ni	29.50	Platine	Pt	98.5
Cobalt	Co	29.50	Iridium	Ir	98.5
Chrome	Cr	26.25	Or	Au	98.20

NOTATIONS CHIMIQUES

42. **Formules chimiques.** — Par formule, en chimie, on entend la manière de représenter les corps et leurs équivalents.

Les corps simples sont ordinairement représentés par la lettre initiale des noms grecs ou latins qui les désignent. Quelquefois on ajoute à l'initiale la deuxième ou la troisième lettre du nom, pour éviter la confusion entre ceux qui ont la même initiale. Ainsi on désigne l'oxygène par O, l'hydrogène par H, le phosphore par Ph,

le chlore par Cl, etc. Mais outre la signification propre, on attache aux lettres la valeur des quantités exprimées en équivalent. Ainsi H ne représente pas seulement l'hydrogène, mais il indique aussi son équivalent 1. O, qui est le symbole de l'oxygène, représente aussi le nombre 8. Pour représenter un corps composé, il suffira d'écrire les formules des corps simples qui le constituent, les unes à la suite des autres, sans interposition de signe. La formule de l'eau, par exemple, étant la somme des équivalents H et O qui servent à la former, sera égale à HO, c'est-à-dire à 9, car $HO = H + O = 1 + 8 = 9$.

Si un corps entre pour plusieurs équivalents dans un composé, on indique le nombre de ses équivalents par un chiffre placé à la droite et en haut du symbole, à la manière des exposants algébriques (1). Ainsi, O^4 veut dire 4 fois O ou 32.

Un chiffre placé à la gauche d'un symbole multiplie tous les équivalents placés à sa droite, jusqu'au signe qui sert à réunir les formules mises en présence. Ainsi, l'acide sulfurique anhydre étant formé de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène, sa formule sera SO^3; l'acide sulfurique monohydraté contenant 1 équivalent d'eau, sa formule sera SO^3,HO.

Par suite, pour représenter deux équivalents d'acide sulfurique, on écrira $2SO^3$.

Lorsqu'il s'agit d'indiquer la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base, par exemple, on sépare la formule de l'acide de celle de la base par une virgule. Ainsi, le sulfate de soude étant composé d'un équivalent d'acide sulfurique SO^3 et d'un équivalent de soude NaO, sa formule sera NaO,SO^3. Le bisulfate de soude sera représenté par $NaO,2SO^3$ (2).

Pour indiquer deux ou plusieurs équivalents d'un sel, on met quelquefois la formule du sel entre parenthèses, en plaçant à la gauche de la parenthèse, comme coefficient, ou à sa droite, comme exposant algébrique, un chiffre qui indique combien de fois l'équivalent du sel est répété. Par exemple, $2(KO, SO^3)$ ou $(KO, SO^3)^2$ indiquent 2 équivalents de sulfate neutre de potasse.

Dans quelques ouvrages, l'oxygène est représenté par un point placé sur le corps simple avec lequel il est combiné, et l'on met autant de points qu'il y a d'équivalents d'oxygène. Ainsi, oxyde de potassium peut être représenté par KO ou par $\dot{K}$; sulfate de potasse, par KO, SO^3, HO, ou par $\dot{K}, \dddot{S}, \dot{H}$.

(1) Les signes algébriques usités dans le langage chimique sont : le signe + (plus), le signe — (moins), le signe = (égale).

(2) Dans la pratique, on écrit ordinairement la base avant l'acide ou l'élément positif avant l'élément négatif.

Une lettre barrée indique que l'on prend deux équivalents du corps dont cette lettre est le symbole : ainsi $\cancel{H}$ veut dire 2H, et $\cancel{O}$ signifie 2O.

43. **Equation chimique.** — Une équation, en chimie, est une égalité dans laquelle le premier membre représente les éléments mis en présence, et le second membre indique comment leur combinaison s'est effectuée. Par exemple, lorsqu'on fait réagir de l'acide sulfurique sur du bioxyde de manganèse, on produit du sulfate de protoxyde de manganèse et de l'oxygène qui se dégage. Cette réaction se représente ainsi :

$$MnO^2+SO^3,HO=MnO,SO^3,HO+O.$$

Ce qui est à observer dans la manière d'écrire une équation chimique, c'est que le second membre doit toujours contenir tous les éléments qui se trouvent dans le premier. Ainsi, s'il y a 5 équivalents d'oxygène dans le premier membre, on doit les retrouver dans le second.

44. **Usage des équivalents.** — Les équivalents servent surtout, dans l'industrie et dans les laboratoires, pour savoir quelles sont les quantités relatives des éléments qui doivent entrer dans un composé. Par exemple, si l'on demande quelle est la quantité de soufre en poids qui entre dans 30 grammes d'acide sulfurique, sachant que l'équivalent de l'acide sulfurique est 40 et qu'il contient 16 de soufre, d'après la formule SO^3, il suffira de poser l'égalité

$$\frac{40}{16}=\frac{30}{x}, \text{ d'où } x=12;$$

ce qui veut dire que dans 30 gr. d'acide sulfurique il entre 12 gr. de soufre.

Il suffira donc de consulter la table des poids équivalents et de remplacer, dans les réactions, les signes par les nombres correspondants.

Dans le principe, on avait pris pour base le poids équivalent de l'oxygène représenté par 100, parce que l'oxygène se combine avec presque tous les corps dans la nature; plus tard, un chimiste anglais, Prout, pensa que si l'on choisissait, comme base du système, le corps dont le poids équivalent fût le plus petit, et qu'on le prît pour unité, tous les autres équivalents des différents corps simples et de leurs composés en seraient des multiples exacts. Quoique cette loi n'ait pas été entièrement vérifiée par l'analyse, cependant les chimistes aujourd'hui prennent pour unité l'équivalent de l'hydrogène représenté par 1, parce que l'on a constaté par l'analyse que la plupart des équivalents sont

représentés par des nombres entiers, l'équivalent de l'hydrogène étant 1. Ainsi, sur 32 équivalents déterminés par M. Dumas, 22 sont entiers. Au reste, les nombres étant moins grands, sont plus faciles à retenir.

Etant donné l'équivalent de l'hydrogène 12,50 par rapport à celui de l'oxygène, il sera toujours facile d'avoir l'équivalent d'un corps simple par rapport à celui de l'oxygène, en multipliant le nombre qui le représente par 12,50.

LOIS DES COMBINAISONS

Il existe quelques lois sur les combinaisons des corps qu'il est bon de connaître dès le commencement de l'étude de la chimie, parce qu'on en trouve sans cesse l'application.

45. **Loi de Wenzel.** — Les anciens chimistes croyaient que les corps se combinent entre eux en toutes proportions. Mais vers le milieu du dix-septième siècle, un chimiste allemand nommé Wenzel démontra, en s'aidant de la balance, que la composition des corps est invariable. En effet, quelle que soit la méthode d'analyse que l'on emploie pour trouver la composition d'un corps, on remarque toujours le même rapport entre les éléments du composé. C'est ainsi qu'en analysant 100 gr. d'eau, on trouve toujours 88,9 d'oxygène et 11,1 d'hydrogène; de même dans 100 gr. de sulfate de potasse, on constate toujours 54 gr. de potasse et 46 gr. d'acide sulfurique. Si l'on mettait 47 gr. d'acide, il resterait 1 gr. d'acide libre. La loi trouvée par Wenzel peut s'énoncer ainsi : *Les corps se combinent toujours en proportions définies et invariables.*

46. **Loi de Gay-Lussac sur les gaz.** — Au commencement de ce siècle, Gay-Lussac découvrit cette loi, que quand deux ou plusieurs gaz se combinent, leurs volumes sont toujours en rapport simple, les gaz étant dans les mêmes conditions de température et de pression.

Ainsi, 2 *volumes d'azote et* 1 *vol. d'oxygène, combinés ensemble, forment* 2 *vol. de protoxyde d'azote.*

2 *vol. d'azote et* 2 *vol. d'oxygène donnent* 4 *vol. de bioxyde d'azote.*

2 *vol. d'azote et* 4 *vol. d'oxygène donnent* 4 *vol. d'acide hypoazotique.*

2 *vol. d'hydrogène et* 1 *vol. d'oxygène donnent* 2 *vol. de vapeur d'eau.*

6 *vol. d'hydrogène et* 2 *vol. d'azote donnent* 4 *vol. d'ammoniaque.*

2 *vol. d'hydrogène et* 2 *vol. de chlore donnent* 4 *vol. d'acide chlorhydrique.*

Dans ces exemples, on peut voir qu'il existe un rapport simple entre le volume des gaz composants et celui des gaz résultants :

ainsi, dans le premier exemple, le rapport est de 3 à 2; on a pris, en effet, 3 volumes et on en a 2 pour résidu; dans le second, il est de 4 à 4. Quelquefois la contraction est forte, mais le rapport est toujours simple. Dans aucun cas, les gaz, en se combinant, ne forment un composé dont le volume soit plus considérable que celui fourni par la somme des volumes employés.

47. **Loi des proportions multiples ou loi de Dalton.** — Lorsqu'un corps simple peut se combiner en plusieurs proportions avec un autre, le poids de l'un étant fixe, l'autre varie toujours en rapport simple, comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5, etc., ou comme les nombres 1, $\frac{3}{2}$, 2, 3, $\frac{7}{2}$, etc.

Ainsi, l'azote et l'oxygène forment cinq combinaisons différentes qui présentent entre elles les relations suivantes :

14 *d'azote se combinent avec* 8 *d'oxygène pour former le protoxyde d'azote* AzO.

14 *d'azote avec* 16 *d'oxygène donnent le bioxyde d'azote* AzO^2.

14 *d'azote avec* 24 *d'oxygène forment l'acide azoteux* AzO^3.

14 *d'azote avec* 32 *d'oxygène forment l'acide hypoazotique* AzO^4.

14 *d'azote avec* 40 *d'oxygène donnent l'acide azotique* AzO^5.

Lorsqu'on examine les rapports numériques de ces combinaisons, on voit que pour 1 d'azote, il entre 1, 2, 3, 4, 5 d'oxygène dans les composés.

48. **Loi de Berzélius.** — Berzélius, en voulant construire une table des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides dans les sels ; ainsi il trouva la loi suivante :

Dans les sels dont la base est un oxyde, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide. Par exemple, dans un sulfate quelconque, comme le sulfate de potasse, l'oxygène de la base est à l'oxygène de l'acide comme 1 : 3; ce qui veut dire que l'acide contient trois fois plus d'oxygène que la base. Dans un azotate, l'oxygène de la base est à l'oxygène de l'acide comme 1 : 5; ce qui veut dire que, dans les azotates, l'acide contient 5 fois plus d'oxygène que la base.

LIVRE II

CHIMIE INORGANIQUE

MÉTALLOÏDES

GROUPES OU FAMILLES NATURELLES SUIVANT LESQUELLES LES MÉTALLOÏDES ONT ÉTÉ RANGÉS

	1er GROUPE.	2e GROUPE.	3e GROUPE.	4e GROUPE.
Hydrogène.	Oxygène. Soufre. Sélénium. Tellure.	Azote. Phosphore. Arsenic. (Antimoine). (Bismuth).	Carbone. Bore. Silicium. (Aluminium). (Glucinium).	Chlore. Brome. Iode. Fluor.

Les métalloïdes ont été rangés en 4 groupes ou familles naturelles par M. Dumas, d'après les propriétés plus ou moins analogues qu'ils présentent. L'hydrogène a été mis à part, parce qu'il n'a pas d'analogie avec les autres métalloïdes et que son équivalent est pris pour unité.

Dans ce tableau, on a placé l'antimoine, le bismuth, l'aluminium, le glucinium au rang des métalloïdes, à cause des propriétés qui leur sont communes ; cependant, comme on a l'habitude de le faire, nous renverrons leur étude à l'histoire des métaux, à cause des propriétés nombreuses qui les en rapprochent.

Nous suivrons, dans cet ouvrage, l'ordre des groupes ou familles naturelles; toutefois, comme, avant d'entreprendre toute étude chimique, il est indispensable de connaître l'air et l'eau, nous ferons l'histoire de ces deux composés, après avoir étudié l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, qui font partie de ces éléments.

En général, à la suite de chaque corps simple, nous placerons les principaux composés auxquels ils donnent naissance. En outre, lorsque nous ferons l'étude d'un corps, nous indiquerons d'abord son origine, puis son mode de préparation, ses propriétés physi-

ques et chimiques, et enfin ses principales applications en industrie, en médecine et en agriculture.

HYDROGÈNE (H=1)

49. **Historique.** — L'hydrogène est un corps gazeux qui n'a pas d'analogie avec les métalloïdes. Au point de vue de ses propriétés chimiques, il devrait été rangé au nombre des métaux. C'est un des éléments les plus répandus dans la nature; il fait partie de l'eau et des matières organiques. Parmi les corps les plus riches en hydrogène, il faut remarquer les matières inflammables, comme la cire, les résines, les substances grasses, le gaz de l'éclairage. L'hydrogène a été découvert au commencement du dix-septième siècle; mais c'est vers 1777 que Cavendish le fit bien connaître en décrivant ses principales propriétés. Il lui donna le nom d'*air inflammable;* plus tard, Lavoisier appela ce gaz *hydrogène* (générateur de l'eau, des deux mots grecs ὑδωρ, eau, et γενναω, j'engendre), parce que l'hydrogène est un des éléments de l'eau.

50. **Préparation d'un corps.** — Remarquons d'abord d'une manière générale que pour préparer un corps ou pour l'extraire d'un composé dans lequel il entre, il faut toujours chercher quelles sont les matières qui peuvent le donner en plus grande abondance ou avec le plus de facilité et à meilleur marché.

En théorie, il serait possible d'extraire l'hydrogène de tous les corps qui le contiennent, comme les hydracides, l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, les matières organiques; en pratique, on retire toujours l'hydrogène de l'eau, parce qu'il s'y trouve contenu en plus grande abondance et avec le plus de pureté.

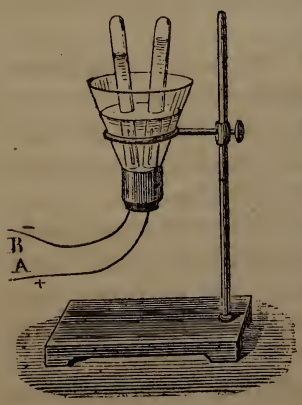

Fig. 3.

L'eau étant formée d'oxygène et d'hydrogène, il suffit de la décomposer et de faire dégager l'hydrogène.

51. **Préparation de l'hydrogène.** — On peut décomposer l'eau par l'électricité, par un métal avide d'oxygène, par un métal aidé du concours de la chaleur, enfin par un métal et un acide.

1° *Décomposition de l'eau par l'électricité.* Dans un verre appelé voltamètre, rempli d'eau très-légèrement acidulée (fig. 3), on introduit deux éprouvettes pleines d'eau, de manière que les ouvertures recouvrent les extrémités de deux fils de platine qui traversent le fond du verre.

Lorsqu'on veut faire la décomposition de l'eau avec cet appareil, on attache les deux fils A et B aux deux pôles d'une pile, l'eau se décompose aussitôt, l'hydrogène se porte au pôle négatif de la pile et l'oxygène au pôle positif. On voit les deux gaz déplacer l'eau sous les éprouvettes, et on constate en même temps que le volume de l'hydrogène devient double de celui de l'oxygène.

Il peut arriver que quelques bulles d'hydrogène soient entraînées dans l'éprouvette à oxygène ou réciproquement; mais le fait est peu sensible.

2° *Décomposition de l'eau par un métal.* Tous les métaux ne peuvent pas décomposer l'eau à froid; il n'y a que le potassium et le sodium qui, étant très-oxydables, la décomposent. Voici comment se fait l'expérience : sur une petite cuve à mercure A (fig. 4) on fait passer, sous une éprouvette B pleine de ce liquide, un petit morceau de potassium ou de sodium desséché dans du papier joseph. Lorsque le fragment de métal est arrivé au haut de l'éprouvette, on y introduit quelques gouttes d'eau à l'aide d'une pipette C (fig. 5); dès que cette eau, qui monte aussitôt à la partie supérieure de l'éprouvette, se trouve en contact avec le potassium ou le sodium, elle se décompose, l'oxygène s'unit au métal pour former un oxyde de potassium ou de sodium, et l'hydrogène, mis en liberté, fait baisser le niveau du mercure. En opérant de cette manière, on recueille peu d'hydrogène.

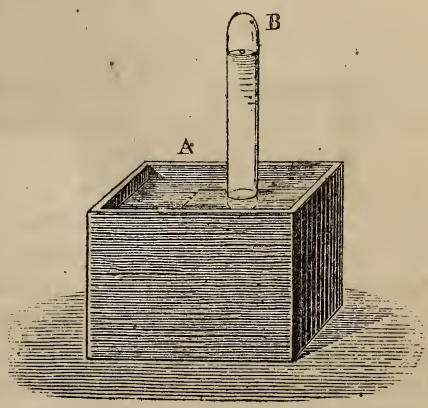

Fig. 4.

Fig. 5.

Si l'on jetait un petit morceau de potassium sur l'eau, une décomposition analogue aurait lieu; mais l'hydrogène brûlerait avec flamme, à cause de la chaleur produite par la réaction du potassium sur l'oxygène. Ce procédé est assez coûteux; il présente quelque danger surtout quand on jette sans précaution un morceau de potassium sur l'eau, parce qu'il y a projection du métal. Pour éviter tout accident, on recouvre le vase dans lequel on jette le potassium, d'une ame de verre.

3° *Décomposition de l'eau par un métal à l'aide de la chaleur.* Il y ι des métaux qui, comme le fer, le cuivre, ne décomposent pas 'eau à froid, mais qui la décomposent avec le concours de la

chaleur; ils s'emparent facilement de l'oxygène et mettent l'hydrogène en liberté.

Voici comment on décompose l'eau par le fer : dans un tube de porcelaine B (fig. 6) on chauffe au rouge des fils de fer, puis on

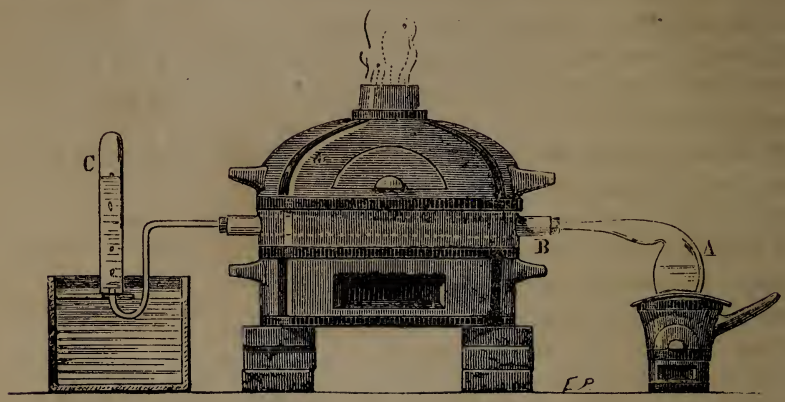

Fig. 6.

fait arriver dessus de la vapeur d'eau, à l'aide d'une cornue A que l'on adapte au tube de porcelaine; on ne fait arriver la vapeur d'eau que lorsque les fils de fer ont atteint la température rouge. L'eau, en passant sur le fer, se décompose; l'oxygène se fixant au fer, l'hydrogène se dégage. On recueille le gaz sous une éprouvette pleine d'eau placée sur la cuve à eau en C.

Réaction. $4HO + 3Fe = Fe^3O^4 + 4H$.

L'oxyde de fer, Fe^3O^4, qui se produit, est de l'oxyde magnétique qu'on peut regarder comme formé d'un équivalent de protoxyde de fer, FeO, et d'un équivalent de sesquioxyde de fer, Fe^2O^3.

Ce mode de préparation est assez coûteux.

Remarque. Lorsqu'on recueille des gaz sur l'eau ou sur le mercure, on doit toujours laisser échapper les premières portions des gaz qui se dégagent, parce qu'ils sont mêlés d'air.

Quand on met une lame d'aluminium dans de l'eau qui tient en dissolution de la potasse, l'eau se décompose très-vite, surtout si l'on chauffe un peu le mélange. L'hydrogène se dégage, l'aluminium s'oxyde, il se forme un sel qui est de l'*aluminate de potasse.* Cette préparation serait très-coûteuse; elle n'est à remarquer que pour constater l'action d'une dissolution de potasse sur l'aluminium.

4° *Décomposition de l'eau par un métal avec le concours d'un acide.* Dans les laboratoires, on prépare toujours l'hydrogène en décomposant l'eau par le zinc sous l'influence de l'acide sulfurique. Voici comment se fait la préparation :

Dans un flacon A (fig. 7) à moitié rempli d'eau, on introduit de la grenaille de zinc ou du zinc en petits morceaux, puis on ajuste un tube B qui doit conduire le gaz sous une éprouvette C pleine d'eau et plongeant en partie sur la cuve à eau. On verse ensuite de l'acide sulfurique, peu à peu, par l'entonnoir D, qui plonge par son tube dans l'eau du flacon. Immédiatement l'eau se décompose, l'oxygène se porte sur le zinc, et l'hydrogène devient libre et se rend sous l'éprouvette. Enfin, l'oxyde de zinc qui s'est formé s'unit à l'acide sulfurique et forme du sulfate de zinc qui reste au fond du flacon.

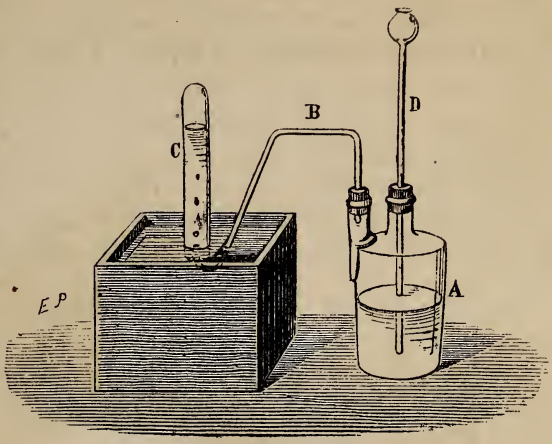

Fig. 7.

Réaction. $SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H$.

On peut remplacer le zinc par de la limaille de fer ou de petits morceaux de fer.

Lorsqu'on a besoin de préparer une très-grande quantité d'hydrogène, on emploie de préférence le fer; mais lorsqu'on opère en petit, le fer ne convient pas, parce que le sulfate de fer qui se forme, étant moins soluble que le sulfate de zinc, cristalliserait avant que tout le fer eût disparu, et par là entraverait la réaction.

52. **Appareil à hydrogène continu.** — On peut obtenir de l'hydrogène en quantité indéfinie, en suspendant sous une cloche munie d'un robinet A un morceau de zinc (fig. 8). On plonge cette cloche dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Tant que le zinc est en contact avec l'eau, il se produit de l'hydrogène que l'on fait dégager à volonté en ouvrant le robinet A. A l'aide d'un tube en caoutchouc, on peut diriger cet hydrogène à une certaine distance du lieu de production. Il faut avoir soin d'assujettir la cloche, de peur que l'hydrogène, en se dégageant, ne la soulève.

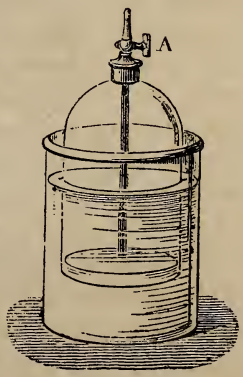

Fig. 8.

53. **Théorie de la décomposition de l'eau par le zinc et**

un acide. — Nous avons admis à dessein que la production de l'hydrogène est due à l'oxydation du zinc; mais plusieurs chimistes pensent que cette production est due à la décomposition de l'eau par l'électricité. En effet, le zinc parfaitement pur n'attaque pas l'eau, même quand elle est acidulée par de l'acide sulfurique; mais dès qu'on ajoute à l'eau un corps étranger, comme un morceau de platine, qui n'est point altéré par l'eau acidulée, il se fait une pile dans laquelle l'oxygène se porte vers le zinc et l'hydrogène vers le platine. Pour le démontrer, on fait ainsi l'expérience : dans un tube en U (fig. 9) on met de l'eau acidulée; en A on place un morceau de zinc *pur*, et en B on introduit une lame de platine, puis on adapte un tube pour recueillir le gaz hydrogène sur la cuve en C, après avoir bouché le tube en A.

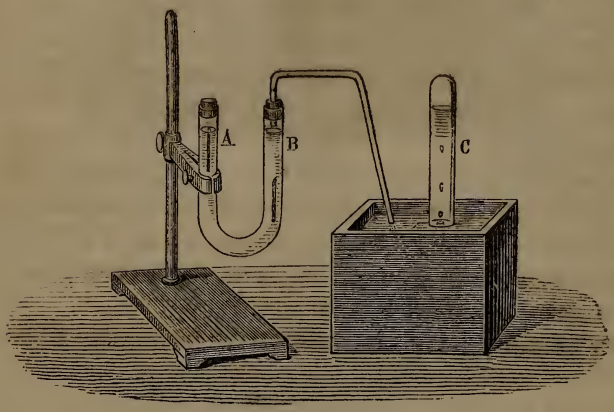

Fig. 9.

Ce qui [illegible] remarquer, c'est que la décomposition de l'eau ne commence qu'au moment où l'on introduit le morceau de platine.

54. **Effets des métaux et des acides employés à la préparation de l'hydrogène.** — Les métaux précieux tels que l'or, l'argent, le platine, ne peuvent pas être employés à la préparation de l'hydrogène, parce qu'ils se combinent très-difficilement avec l'oxygène; mais à mesure que les métaux s'éloignent des métaux précieux, on peut les faire servir à la préparation de l'hydrogène. Toutefois, le métal le plus employé est le zinc. Or le zinc du commerce n'est jamais pur, souvent il contient du plomb, de l'arsenic, du carbone, du soufre. Ces différents corps ne sont pas toujours à la surface du zinc. Ainsi, un morceau de zinc en apparence pur peut avoir des points où sont fixés ces corps. C'est là que s'opèrera le dégagement d'hydrogène. Un zinc trop pur donne lieu à un dégagement lent d'hydrogène. On est même quelquefois obligé d'ajouter un petit fragment d'un métal étranger ou quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de cuivre, pour hâter la réaction.

Quand on veut préparer de l'hydrogène pur, les corps étrangers peuvent nuire à sa pureté. Le cuivre et le platine n'offrent aucun inconvénient; mais s'il se trouve dans le zinc du charbon, de l'arsenic, du soufre, l'hydrogène pourra s'unir avec ces corps, en vertu de ce principe que *les corps se combinent d'autant mieux qu'ils se rapprochent plus de l'état naissant.*

Tous les acides ne peuvent pas non plus servir à la préparation de l'hydrogène; il faut employer un acide énergique et stable, parce que si l'acide se décomposait trop vite, on pourrait produire un oxyde de zinc aux dépens de l'acide, et alors l'eau ne serait pas décomposée. L'acide sulfurique convient bien, parce qu'il ne se décompose pas pendant la réaction; l'acide chlorhydrique conviendrait mieux encore, parce qu'il ne contient pas d'oxygène. Toutefois, il faut que le composé qui se forme soit soluble, pour que la réaction se prolonge suffisamment. Lorsque l'on veut obtenir une grande quantité d'hydrogène, l'acide chlorhydrique doit être préféré à l'acide sulfurique, parce que le chlorure de zinc qui se produit quand on fait usage de zinc, est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de zinc l'est beaucoup moins.

55. **Purification de l'hydrogène.** — Dans les analyses chimiques on a souvent besoin d'hydrogène pur. L'hydrogène préparé à l'aide du zinc ou du fer a toujours une odeur qui lui est communiquée par les traces de soufre, de carbone, d'arsenic, de phosphore, qui se rencontrent dans le zinc et dans le fer. Or ces corps étrangers peuvent se combiner avec l'hydrogène et donner naissance à des composés complexes.

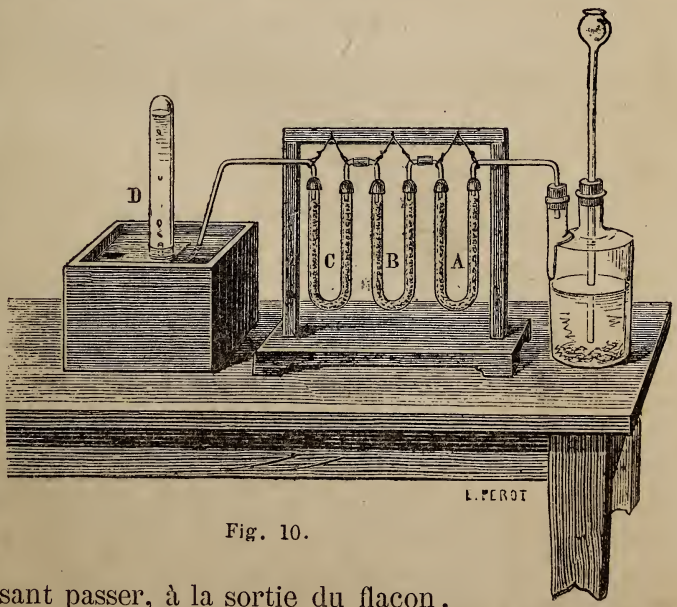

Fig. 10.

Pour éviter cet inconvénient, on purifie l'hydrogène en le faisant passer, à la sortie du flacon, dans une série de tubes en U (fig. 10) adaptés à l'avance à l'appareil.

Dans le tube A on met de la pierre ponce concassée et une dissolution concentrée de potasse caustique; dans le tube B on introduit une dissolution de bichlorure de mercure, et enfin, dans le tube C on met de l'azotate de plomb ou d'argent. L'hydrogène, en passant à travers la potasse, se dépouille des carbures d'hydrogène et d'une portion de l'hydrogène sulfuré qui ont pu se former; en traversant le tube B, qui contient du bichlorure de mercure (sublimé corrosif), il perd l'hydrogène arsenié et l'hydrogène phosphoré; enfin dans le tube C, qui contient de l'azotate de plomb ou d'argent, il abandonne l'hydrogène sulfuré qui a pu échapper à l'absorption.

Lorsqu'on recueille le gaz hydrogène à l'état de pureté, on le reçoit sur la cuve à mercure.

Les bouchons qu'on emploie pour fermer les tubes en U doivent être revêtus de cire à cacheter. On a l'habitude d'employer de la cire bleue pour fermer les tubes à potasse, et de la cire rouge pour fermer les tubes à ponce sulfurique.

56. **Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz à part, qu'on peut regarder comme le type de l'état gazeux. Il n'a pu être ni liquéfié ni solidifié par les plus grandes pressions et par les abaissements de température les plus considérables. Le nom qui lui a été donné est impropre, parce qu'on ne peut pas dire qu'il engendre l'eau plutôt que l'oxygène. Il n'a ni couleur, ni odeur, ni saveur quand il est pur. C'est le plus léger de tous les gaz connus; sa densité, comparée à celle de l'air prise pour unité, est égale à 0,0692. C'est sur cette propriété qu'est fondée la construction des petits ballons qui servent de jouets aux enfants. L'hydrogène est environ quatorze fois et demie plus léger que l'air sous le même volume, et seize fois plus léger que l'oxygène; il possède la propriété de passer à travers les tissus serrés; par exemple, si sur un jet d'hydrogène on place une feuille de papier, le gaz pourra être enflammé au-dessus de celle-ci. On constate sa légèreté par l'expérience suivante :

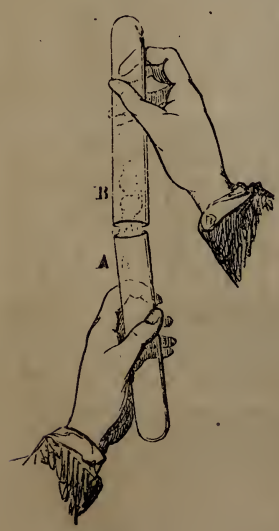

Fig. 11.

On remplit une éprouvette de gaz hydrogène et on la place, dans la position A (fig. 11), au-dessous d'une éprouvette B, remplie d'air. On reconnaît ensuite que l'hydrogène a passé dans l'éprouvette B, en approchant de celle-ci

une bougie allumée : on voit le gaz hydrogène s'enflammer avec détonation.

On peut varier l'expérience de la manière suivante : on fait arriver, à l'aide d'un tube, le gaz hydrogène dans de l'eau de savon ; il se forme alors des bulles qui s'élèvent dans l'atmosphère et qui détonent à l'approche d'une bougie enflammée.

L'hydrogène n'est pas propre à la respiration, quoique n'étant pas délétère. Respiré en assez grande abondance à l'état de pureté, il n'apporte aucun trouble à l'économie animale, mais il peut asphyxier en empêchant l'air de pénétrer dans les poumons en quantité suffisante. Pilatre du Rosier ayant introduit de l'hydrogène dans ses poumons et ayant approché une bougie allumée de sa bouche, eut les dents brisées par la détonation.

L'hydrogène est de tous les corps simples non métalliques le plus électro-positif ; il est le plus réfringent de tous les gaz. C'est un corps très-peu soluble dans l'eau : aussi on le recueille sur la cuve à eau. Cependant, lorsqu'on veut l'avoir pur, il faut toujours le recueillir sur la cuve à mercure, parce que l'eau contient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique qu'elle laisse dégager en partie lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

L'hydrogène est peut-être un métal en vapeur à la température ordinaire ; tout porte à le croire, quoique l'on n'ait pas d'expérience directe à ce sujet. En effet, on constate que tous les corps enflammés se refroidissent beaucoup plus rapidement dans le gaz hydrogène que dans tous les autres gaz. C'est à cause de cela qu'une bougie en ignition, plongée dans l'hydrogène, s'éteint presque immédiatement.

57. **Propriétés chimiques.** — Au contact d'une bougie allumée, l'hydrogène s'enflamme et brûle avec une flamme peu éclairante ; il se combine alors avec l'oxygène de l'air et forme de l'eau. L'hydrogène et l'oxygène n'exercent aucune action l'un sur l'autre à la température ordinaire ; mais dès qu'il y a développement de chaleur suffisante ou production d'une flamme, la combinaison s'effectue avec explosion.

58. **Gaz tonnant.** — On a constaté par expérience que la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se faisait toujours de telle manière que pour un volume du second gaz il entrait en combinaison deux volumes du premier. Ainsi, dans la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène, le premier s'unit toujours au second dans le rapport de 2 à 1.

On a donné le nom de *gaz tonnant* au mélange de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène.

Lorsqu'on veut faire l'expérience du gaz tonnant, on introduit dans un petit flacon deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, puis on entoure le flacon d'un linge, à l'effet d'éviter la secousse qui peut briser le verre lorsqu'on enflamme le mélange. Cela fait, en ayant soin de tenir le flacon fortement serré, on l'approche d'une bougie allumée; on entend aussitôt une détonation énergique par suite de la combinaison des deux gaz. La détonation est due à la rentrée précipitée de l'air dans le flacon, au moment du vide qui se produit lors de la condensation instantanée de la vapeur d'eau formée. Si l'un des gaz est en excès, l'excédant reste dans le flacon; si les gaz sont très-purs et s'ils sont mélangés exactement dans le rapport de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, il ne reste rien, et la détonation est des plus énergiques. Au contraire, si les mélanges sont en proportion indéfinie, l'hydrogène peut s'enflammer sans détonation, en développant assez de chaleur pour brûler les couches successives des deux gaz. Ainsi, la détonation est faible quand on mêle deux volumes d'hydrogène avec cinq volumes d'air, parce que l'air ne contient qu'un cinquième d'oxygène.

59. **Matières propres à effectuer la combinaison.** — On peut faire la combinaison des deux gaz soit à l'aide d'une bougie allumée, soit à l'aide de l'étincelle électrique, soit enfin à l'aide du platine réduit en poudre, qu'on appelle *mousse de platine*, qui paraît n'agir que par sa présence. En général, les corps poreux à l'état de division produiraient le même effet.

Fig. 12.

Lorsque l'on place un peu de platine en poudre sur une table, si l'on approche de cette poudre l'ouverture d'une éprouvette pleine de gaz tonnant, immédiatement une détonation a lieu. Pour éviter tout accident, on tient fortement l'éprouvette.

Lorsqu'on introduit une lame de platine sous une éprouvette pleine d'hydrogène, ce gaz se condense autour de la lame.

60. **Harmonica chimique.** — Lorsque l'on veut faire l'expérience de l'*harmonica chimique,* on place un tube de verre assez long (fig. 12), ouvert par ses deux bouts, sur la flamme de l'hydrogène. A mesure que l'on enfonce le tube, on entend un son continu dû à une série de petites explo-

sions produites par des mélanges d'air et d'hydrogène. Le son dépend du diamètre du tube et de sa longueur.

61. **Chaleur développée.** — L'hydrogène brûle avec une flamme pâle, mais il développe une chaleur très-considérable; c'est celui de tous les combustibles qui produit le plus de chaleur. Un kilogramme de ce gaz, en brûlant, dégage environ 34 400 calories ou unités de chaleur, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° 34 400 kilogrammes d'eau.

62. **Production de la vapeur d'eau par la combustion de l'hydrogène.** — Lorsqu'on veut démontrer que le produit de la combustion de l'hydrogène est de l'eau, on enflamme l'hydrogène (fig. 13), après l'avoir fait passer dans un tube A contenant du

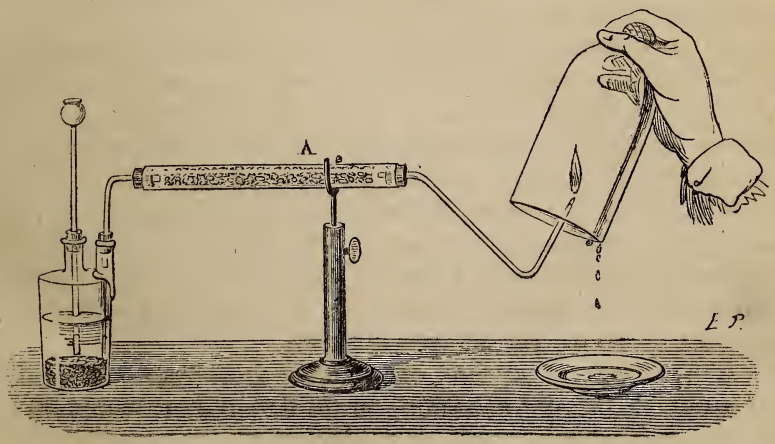

Fig. 13.

chlorure de calcium, pour le dessécher, et on place sur le jet d'hydrogène une cloche. On voit bientôt des gouttelettes d'eau ruisseler le long de la cloche, par suite de la condensation de la vapeur d'eau.

63. **Usages de l'hydrogène.** — L'hydrogène est aujourd'hui employé avec succès, à cause de la chaleur qu'il développe, pour fondre le platine, l'or, l'argent, le cuivre, le plomb et les corps les plus réfractaires.

Sous le nom de *soudure autogène,* M. Desbassyns de Richemond, s'est servi l'un des premiers, en 1839, de l'hydrogène pour souder les feuilles de plomb sans interposition d'un métal étranger. Cette opération s'effectue à l'aide du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, que nous décrirons plus loin.

La flamme de l'hydrogène, qui est incolore, dirigée sur un morceau de craie ou mieux, aujourd'hui, sur un fil de magnésium,

produit la lumière la plus vive. Cette lumière, dite *lumière de Drummond,* du nom de l'inventeur, peut servir comme moyen d'éclairage pour les objets placés dans le microscope qu'on désigne, à cause de cela, sous le nom de *microscope à gaz.*

L'hydrogène est employé dans les laboratoires comme *agent réducteur* pour faire des analyses au chalumeau. Ainsi, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du sesquioxyde de fer légèrement chauffé, on enlève l'oxygène au fer, et on a pour résidu du fer appelé *fer pyrophorique,* parce qu'il a la propriété de s'enflammer au contact de l'air à la température ordinaire. L'hydrogène sert à préparer du cuivre pur pour les analyses chimiques. Pour cela, il suffit de calciner de la tournure de cuivre dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et de faire passer dessus un courant d'hydrogène.

Dans l'industrie on se sert du gaz hydrogène pour gonfler les ballons d'enfants; mais il a l'inconvénient de passer à travers les pores du tissu; c'est à cause de cela que les ballons en caoutchouc se dégonflent si facilement. Le *gaz à eau,* qu'on a voulu faire servir à l'éclairage, n'était qu'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, qu'on obtenait en faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon incandescent. On rendait la flamme éclairante en la faisant arriver sur du platine divisé. On fut obligé de renoncer à ce genre d'éclairage, à cause de la présence de l'oxyde de carbone, qui est très-délétère.

On a fait usage, autrefois, du *briquet à hydrogène* inventé par Gay-Lussac. Ce briquet consistait en un flacon dans lequel on mettait de l'eau acidulée et une lame de zinc suspendue sous une cloche. La lame de zinc, au contact de l'eau acidulée, donnait lieu à un dégagement d'hydrogène qui déplaçait l'eau contenue sous la cloche.

Lorsque, par une petite ouverture pratiquée à la partie supérieure de la cloche, on laissait passer le courant d'hydrogène et qu'on le faisait arriver sur de la mousse de platine, l'hydrogène s'enflammait et le platine devenait incandescent. Cet appareil donnait du feu à volonté; mais il pouvait donner lieu à des explosions. L'invention des allumettes chimiques l'a fait supprimer.

64. Pouvoir calorifique de l'hydrogène comparé à celui du charbon. — Pour se rendre compte de la chaleur développée par la combustion de l'hydrogène, on a déterminé son pouvoir calorifique comparativement à celui du charbon. Un kilogramme de charbon pur, en brûlant, peut chauffer de 0° à 100° 78 kilog. d'eau. Si l'on remplace le kilogramme de charbon par un kilogramme d'hydrogène, au lieu de chauffer 78 kilog. d'eau, on en chauffera 344. Par suite, si l'on représente par 1 le pouvoir calo-

rifique du charbon, celui de l'hydrogène sera représenté par 4, ce qui veut dire que le pouvoir calorifique de l'hydrogène est 4 fois plus grand que celui du charbon. On produit la température la plus élevée lorsqu'on brûle deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène. La flamme doit être bleue pour produire le plus d'effet. C'est à l'aide de cette flamme qu'on a essayé de fabriquer des rubis artificiels, en fondant un mélange d'alumine et d'oxydes métalliques, comme l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt, etc.

OXYGÈNE (O = 8)

65. **Historique.** — L'oxygène est un des corps les plus abondants de la nature; il a un rôle tellement important qu'on le rencontre dans la plupart des substances. C'est un des éléments de l'air, de l'eau; presque tous les minéraux et les végétaux en contiennent. Cependant on ne connaît ses propriétés que depuis un siècle. C'est à partir de la découverte de l'oxygène que la chimie a pris naissance. Priestley, chimiste anglais, le remarqua le premier en 1774, en soumettant à la chaleur le *précipité per se* (oxyde rouge de mercure); il constata que ce gaz avait la propriété d'activer la combustion.

Un pharmacien, nommé Bayen, avait déjà décomposé par la chaleur l'oxyde rouge de mercure; mais il n'avait point étudié le gaz qui s'en séparait. Vers la même époque, Scheele, chimiste suédois, découvrit l'oxygène en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique. Lavoisier démontra, presque dans le même temps, la présence de l'oxygène dans l'air; c'est à lui que revient l'honneur d'avoir fait connaître l'importance de ce gaz. On donna à l'oxygène les noms d'*air vital*, *air déphlogistiqué, air pur, air de feu, corps comburant.* Lors de la création de la nomenclature chimique, il reçut le nom d'oxygène, de deux mots grecs, οξυς, acide, et γενναω, j'engendre, parce qu'on croyait alors qu'il ne se formait pas d'acide sans oxygène.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE

On peut obtenir l'oxygène par plusieurs procédés, savoir : 1° en décomposant l'eau par la pile; 2° en décomposant un oxyde par la chaleur seule; 3° un oxyde par la chaleur avec le concours d'un acide; 4° un sel par la chaleur; 5° enfin, en décomposant un acide par la chaleur.

66. **Décomposition de l'eau par la pile.** — Nous avons vu, page 22, comment on pouvait décomposer l'eau par la pile. Ce pro-

cédé n'est pas applicable quand on veut une grande quantité de gaz.

67. **Préparation de l'oxygène par les oxydes avec le concours de la chaleur seule.**— Il existe plusieurs oxydes qui, décomposés par la chaleur, donnent de l'oxygène, savoir :

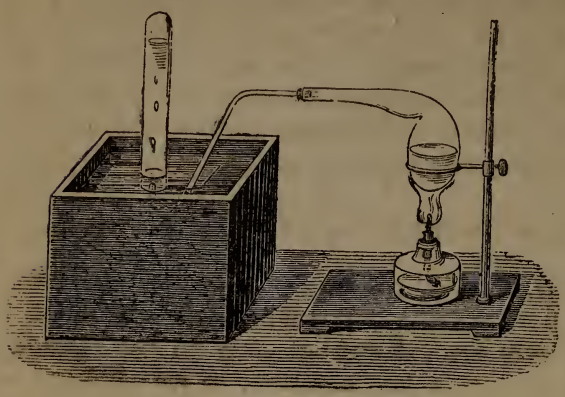

Fig. 14.

1° *Oxyde d'argent.* On chauffe, dans une petite cornue de verre, de l'oxyde d'argent ou de l'oxyde de mercure. La chaleur d'une lampe à alcool suffit pour décomposer ces oxydes (fig. 14).

Il se dégage de l'oxygène, et dans la cornue on trouve pour résidu de l'argent métallique ou du mercure. Lorsqu'on emploie l'oxyde de mercure, le métal se volatilise un peu sur les parois :

$$AgO = Ag + O \text{ et } HgO = Hg + O.$$

Ce procédé est peu usité à cause du prix élevé de ces deux oxydes.

2° *Bioxyde de manganèse.* On prépare encore l'oxygène en chauffant jusqu'au rouge, dans une cornue de grès, du bioxyde de manganèse. Dès que la température est suffisamment élevée, le bioxyde de manganèse se décompose en partie en oxygène qui se dégage, et en protoxyde de manganèse qui reste dans la cornue avec le bioxyde non décomposé. On recueille le gaz sous une éprouvette pleine d'eau, sur la cuve à eau. Par ce procédé, on obtient environ le tiers de l'oxygène de bioxyde de manganèse décomposé.

$$3MnO^2 = 2MnO + MnO^2 + 2O = Mn^3O^4 + 2O.$$

Quand on prend 3 équivalents de bioxyde de manganèse, on a 2 équivalents d'oxygène et un résidu composé de 2 équivalents de protoxyde de manganèse et de 1 équivalent de bioxyde. Ce résidu est regardé souvent comme un oxyde salin ayant pour formule Mn^3O^4.

On ne fait pas beaucoup usage de ce procédé, parce qu'il faut chauffer fortement l'appareil, ce qui exige une certaine dépense de combustible; mais si l'on veut s'en servir, il faut avoir soin d'ajouter au bioxyde de manganèse un peu de chlorate de potasse ou de bioxyde de cuivre pour en hâter la décomposition.

3° *Bioxyde de baryum.* Il y a quelques années, M. Boussingault

avait proposé l'emploi du bioxyde de baryum pour obtenir de l'oxygène d'une manière presque continue. Son procédé consiste à chauffer dans un tube de porcelaine du bioxyde de baryum. A une certaine température, l'oxyde abandonne une portion de son oxygène et se transforme en protoxyde de baryum appelé *baryte*. Si sur cette baryte on fait passer alors un courant d'air sec, elle reprend de l'oxygène à l'air pour l'abandonner de nouveau au rouge vif. Cette expérience démontre que le mercure n'est pas le seul corps qui, porté à une certaine température, absorbe de l'oxygène et le rend à une température plus élevée. En recueillant le gaz qui s'échappe du tube de porcelaine, on constate que la baryte a retenu l'oxygène et a laissé passer l'azote de l'air. En effet, les premières éprouvettes contiennent un gaz qui éteint les corps en combustion, lequel est l'azote de l'air. Cependant cet azote n'est jamais pur ; il est mêlé à un peu d'oxygène, comme on le constate par les réactifs propres à reconnaître ce gaz.

Dans la pratique, le procédé de préparation par le bioxyde de baryum n'est pas employé, parce que la baryte qui doit donner de l'oxygène n'est plus apte, après un certain temps, à reprendre de l'oxygène à l'air; elle se convertit en carbonate de baryte indécomposable par la chaleur.

68. **Préparation de l'oxygène par un oxyde avec le concours d'un acide et de la chaleur.** — On prépare ordinai-

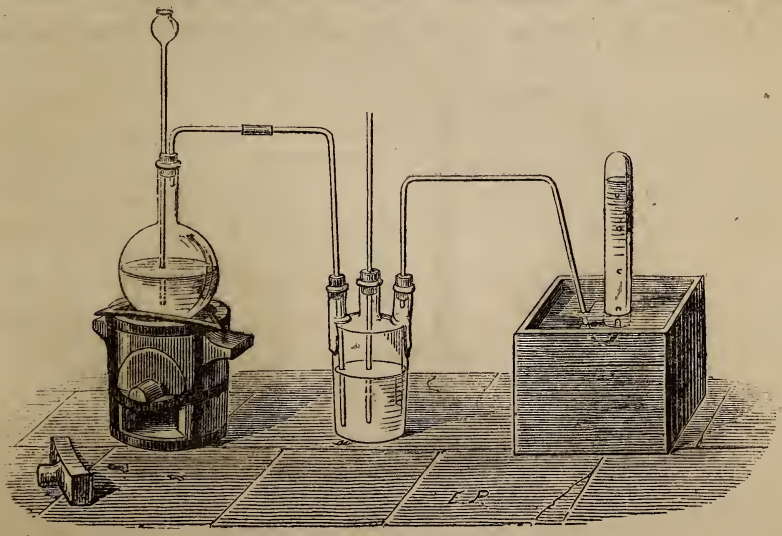

Fig. 15.

rement l'oxygène en décomposant le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique. Pour cela, dans un ballon de verre (fig. 15) on

chauffe légèrement un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique concentré. Un tube abducteur fait passer le gaz dans un flacon laveur rempli au tiers d'eau. Ordinairement on ajoute à l'eau du flacon laveur un peu de potasse caustique, à l'effet de débarrasser le gaz oxygène de l'acide carbonique provenant de la craie qui existe toujours dans le bioxyde de manganèse du commerce. En présence de l'acide sulfurique, le bioxyde de manganèse ou peroxyde de manganèse se décompose en protoxyde de manganèse et en oxygène, le protoxyde s'unit à l'acide sulfurique et forme du sulfate de protoxyde de manganèse, tandis que l'oxygène mis en liberté se dégage. Par ce procédé, on obtient la moitié de l'oxygène contenu dans le bioxyde de manganèse.

Réaction. $MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3, HO + O$.

Lorsqu'on chauffe du bioxyde de manganèse, la première portion de gaz recueillie éteint souvent les corps en combustion, au lieu de les rallumer. Cet effet est attribué à l'azote, parce que l'oxyde de manganèse condense de l'ammoniaque, qui, à une température élevée, se décompose en azote et en hydrogène. Il peut se trouver aussi un peu d'acide azotique, qui se décompose également. L'oxygène n'apparaît qu'après le dégagement de ces gaz.

69. **Préparation de l'oxygène par la décomposition d'un sel avec le concours de la chaleur.** — Il existe un certain nombre de sels très-riches en oxygène, qui, par leur décomposition, peuvent en donner une grande quantité, savoir :

1° *Chlorate de potasse.* On prépare de l'oxygène pur en décom-

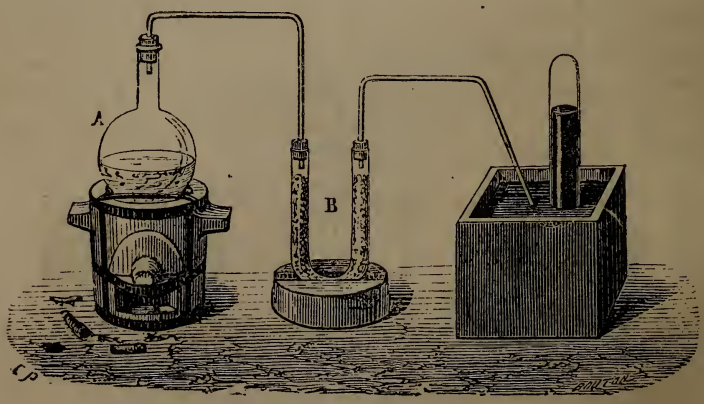

Fig. 16.

posant par la chaleur le chlorate de potasse préalablement desséché. Lorsqu'on chauffe ce sel dans un ballon A ou dans une cor-

nue de verre (fig. 16 et 17), une décomposition a lieu; le chlore s'unit au potassium et l'oxygène se dégage en totalité. Si l'on chauffe la cornue ou le ballon de verre dans lequel on a mis le chlorate de potasse, au feu ordinaire d'un fourneau ou à la lampe à alcool, la décomposition se fait d'abord difficilement, puis elle se produit avec trop de rapidité. On évite cet inconvénient en ajoutant au chlorate de potasse un peu de bioxyde de manganèse ou de bioxyde de cuivre; la décomposition devient alors plus régulière. Le peu d'oxygène mis au commencement en liberté, se porte sur le chlorate de potasse non décomposé et le transforme en perchlorate, qui est plus stable que le chlorate. Mais bientôt, la chaleur le décomposant à son tour, il se fait du chlorure de potassium, et de l'oxygène se dégage. Si l'on a ajouté du bioxyde de manganèse, on fait passer le gaz dans un tube B, en U (fig. 16), contenant de la potasse caustique pour le purifier.

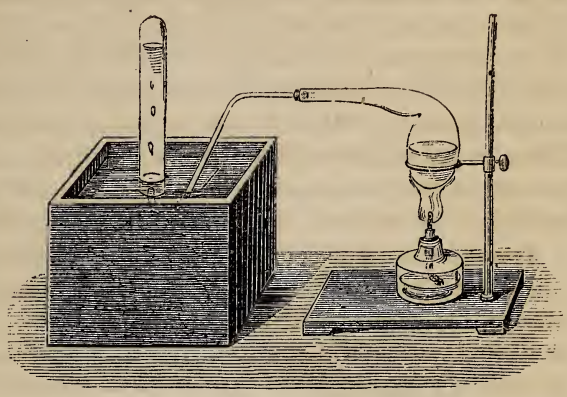

Fig. 17.

Lorsque le feu est conduit avec ménagement, la préparation de l'oxygène par ce procédé ne présente aucun danger; au contraire, si l'on décompose le chlorate de potasse seul sans précaution, la production du gaz oxygène devient tellement rapide qu'il y a quelquefois une véritable explosion.

Réaction. $KO,ClO^5 = KCl + O^6$.

Le chlorate de potasse est aujourd'hui à très-bas prix dans le commerce.

2° *Bichromate de potasse.* On obtiendrait aussi de l'oxygène en chauffant doucement dans un ballon ou dans une cornue de verre un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; on aurait pour résidu du sulfate de potasse et du sulfate de sesquioxyde de chrome, qui constitueraient de l'alun de chrome, et de l'oxygène se dégagerait. Ce procédé est assez coûteux.

Réaction. $KO,2CrO^3 + 4SO^3,HO = KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + HO + O^3$.

3° *Azotate de potasse.* On produirait économiquement de l'oxygène en chauffant, dans une cornue de verre, de l'azotate de potasse. A une température élevée, ce sel abandonne deux équivalents d'oxygène et se transforme en azotite de potasse, qui a autant de valeur que l'azotate pour certaines préparations :

$$KO, AzO^5 = KO, AzO^3 + 2O.$$

La difficulté de cette préparation provient des vases, qui sont attaqués par les vapeurs nitreuses, lorsqu'on veut préparer l'oxygène sur une grande échelle. En Angleterre, on obtient de l'oxygène pour l'éclairage, en chauffant dans des cornues de fonte un mélange d'azotate de soude et d'oxyde de zinc réduit en poudre ; mais l'oxygène ainsi préparé n'est pas pur. Si l'on chauffe, en effet, trop fortement l'azotate de potasse ou de soude, on décompose l'azotite qui se forme, et on obtient 2 volumes d'azote et 5 volumes d'oxygène par équivalent d'acide azotique décomposé.

4° *Sulfate de zinc.* Le sulfate de zinc, qui est un sel à bon marché, permet d'obtenir de l'oxygène en grande abondance. Il suffit, pour cela, de soumettre à une température élevée ce sel, lorsqu'il a été suffisamment desséché. Le sulfate de zinc se décomposant en oxyde de zinc, en acide sulfureux et en oxygène, on fait passer les gaz dans un flacon laveur contenant une eau alcaline ; l'acide sulfureux se combine avec la potasse ou la soude en dissolution, et l'oxygène se dégage. Par ce procédé on obtiendrait, outre l'oxygène, de l'oxyde de zinc, qui sert en peinture, et des sulfites ou des hyposulfites, qu'on utilise dans la photographie.

5° *Acide sulfurique.* On peut aussi, comme l'ont montré MM. Sainte-Claire Deville et Debray, décomposer l'acide sulfurique par la chaleur pour avoir de l'oxygène. Voici en quoi consiste le procédé : on fait tomber d'un réservoir, sous forme de filet, de l'acide sulfurique dans une tubulure de platine communiquant avec une cornue de grès chauffée au rouge. Dans l'intérieur de cette cornue on met des fragments de briques calcinées, ou mieux des morceaux de platine, pour multiplier les points de contact. De la cornue les gaz se rendent, à l'aide d'un tube de platine, dans un serpentin de plomb entouré d'eau, et de là ils passent dans un flacon laveur, puis dans un flacon rempli de pierre ponce arrosée constamment par un filet d'eau. Dans cette opération, l'acide sulfurique se décompose en acide sulfureux et en oxygène. S'il y a de l'acide sulfurique entraîné, il se condense dans le serpentin et se dissout dans l'eau ; l'acide sulfureux et l'oxygène passant dans le flacon rempli de pierre ponce, le premier s'y dissout, et l'oxygène libre se dégage. Ce procédé pourrait servir dans les pays où l'acide

sulfurique est à très-bas prix. L'acide sulfureux produit serait employé à la préparation des sulfites et des hyposulfites.

70. **Propriétés physiques de l'oxygène.** — L'oxygène est un corps gazeux comme l'air; il est incolore, inodore et sans saveur. Sa densité est 1,1056, la densité de l'air étant prise pour unité. Un litre de ce gaz, pris à la température 0° et à la pression $0^m,76$, pèse 1 gr. 437, un litre d'air pesant 1 gr. 293. L'oxygène est peu soluble dans l'eau; 45 litres d'eau dissolvent à peine un litre d'oxygène; c'est à cause de cette propriété qu'on le recueille sur la cuve à eau. C'est un gaz permanent; on n'a pu jusqu'ici ni le liquéfier, ni le solidifier, soit par la compression, soit par un abaissement de température, soit par les deux réunis. De tous les gaz connus, c'est celui qui réfracte le moins la lumière; il est électro-négatif. L'oxygène est *diatomique*, c'est-à-dire équivalent en fonction à deux atomes d'hydrogène.

71. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène rallume les corps en combustion; c'est pour cette raison qu'on l'avait appelé *corps comburant*. Lorsqu'on plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène une allumette, une bougie présentant encore quelques points en ignition, elles se rallument avec intensité (fig. 18).

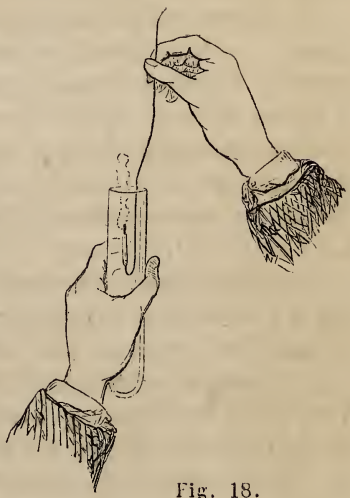

Fig. 18.

Cette propriété du gaz oxygène est caractéristique. Il n'y a en effet que le protoxyde d'azote qui jouisse aussi de la propriété de rallumer les corps en combustion, mais avec une intensité moins grande.

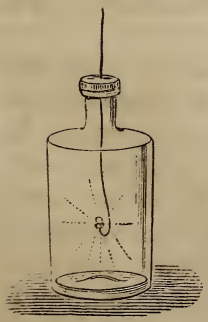

Fig. 19.

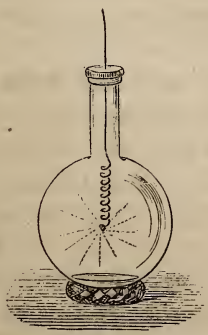

Fig. 20.

Lorsqu'on suspend dans un flacon ou dans un ballon plein d'oxygène (fig. 19 et fig. 20), soit un morceau de charbon enflammé, soit un morceau de soufre présentant un point en ignition, soit un morceau de phosphore, ou un fil de fer en spirale, tenant à l'extrémité un petit morceau d'amadou allumé, tous ces corps brûlent avec une intensité plus

grande et un éclat remarquable. Le charbon, en brûlant dans l'oxygène, produit de l'acide carbonique, qui, mis en contact avec de l'eau de chaux, la trouble en donnant naissance à du carbonate de chaux insoluble. Le soufre brûle avec une flamme bleuâtre et produit de l'acide sulfureux qui rougit le papier de tournesol. Le phosphore enflammé brûle avec une flamme blanche très-intense; il engendre de l'acide phosphorique qui rougit le papier de tournesol.

Le fil de fer ou d'acier très-fin brûle avec une lumière très-intense, et les parcelles de fer fondu tombent goutte à goutte au fond du flacon, en formant de l'oxyde de fer magnétique qui a pour formule Fe^3O^4.

(Afin d'éviter de casser le flacon ou le ballon, on laisse au fond du vase un peu d'eau, qui empêche le fer, en tombant, de s'incruster dans le verre.)

72. **Production de très-hautes températures par l'oxygène.** — L'oxygène, en arrivant sur un corps en combustion, peut en élever la température d'une manière extraordinaire. C'est à cause de cela qu'on emploie aujourd'hui l'oxygène pur pour activer les foyers, lorsqu'on veut fondre du platine, de la fonte ou des métaux réfractaires. Un jet d'air dirigé sur un corps en fusion ne contenant en volume que $\frac{1}{5}$ d'oxygène, il en résulte que les $\frac{4}{5}$ d'azote qui y sont mêlés enlèvent de la chaleur sans utilité.

La température est beaucoup plus élevée lorsqu'on fait arriver sur un foyer un courant d'oxygène et d'hydrogène, ou plus économiquement, un courant d'oxygène et de gaz de l'éclairage.

La chaleur produite par ces gaz permet de fondre et même de volatiliser le platine, qui est le métal le plus résistant. C'est à l'aide de ce nouveau genre de fusion que M. H. Sainte-Claire Deville a pu fondre, dans un creuset fabriqué avec de la chaux vive, qui résiste aux plus hautes températures connues, une quantité considérable de platine.

73. **Action de l'oxygène sur les métalloïdes et les métaux.** — L'oxygène peut se combiner avec tous les corps simples et avec la plupart des corps composés, tantôt directement, tantôt indirectement. Beaucoup de ces combinaisons sont stables, c'est-à-dire ne se décomposent pas, même sous l'action d'une très-haute température, comme la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, qui sont des combinaisons d'oxygène et d'un métal; d'autres, cependant, ne sont pas aussi stables, comme on le verra.

Les corps non métalliques combinés avec l'oxygène produisent en général des acides, et les corps métalliques engendrent des

bases. On reconnaît le plus ordinairement ces propriétés à l'aide du papier de tournesol.

74. **Ozone ou oxygène électrisé.** — En 1840, M. Schœnbein, chimiste suisse, remarqua que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par l'électricité avait une odeur particulière qui rappelait celle du phosphore, et qu'il oxydait les corps avec plus d'énergie. Il crut d'abord que l'oxygène se trouvait mêlé à un corps spécial; mais bientôt il reconnut que ce corps n'était rien autre chose que de l'oxygène dans un état particulier. Déjà, en 1786, Van Marum avait constaté qu'en faisant passer des étincelles électriques dans de l'oxygène sur du mercure, on oxydait le mercure, ce qu'on ne fait pas avec l'oxygène ordinaire; mais il n'en tira aucune conséquence. Plus tard, on reconnut avec plus d'exactitude qu'en faisant passer une série d'étincelles électriques dans de l'oxygène, on lui communiquait une odeur particulière qui rappelait celle des machines électriques en mouvement et de la foudre lorsqu'elle tombe. M. Schœnbein appela cet oxygène *ozone*, du mot grec ὀζη, odeur; Berzélius, qui l'étudia ensuite, lui donna le nom d'*oxygène allotropique*, c'est-à-dire, d'oxygène dont les propriétés physiques et chimiques sont modifiées. MM. Becquerel et Frémy, dans leurs recherches sur l'action de l'électricité en contact avec l'oxygène, ont adopté l'expression d'*oxygène électrisé*.

75. **Propriétés de l'ozone.** — Les propriétés de l'ozone sont différentes de celles de l'oxygène ordinaire. Ainsi l'oxygène n'oxyde pas l'argent, le mercure, à la température ordinaire; l'ozone les oxyde. Avec l'argent, il forme le peroxyde noir d'argent, et avec le mercure, il produit l'oxyde de mercure. Quand on fait passer, au contact de l'air, un courant d'oxygène dans une dissolution de potasse, le gaz n'est pas absorbé; au contraire, si l'on fait la même expérience avec l'ozone, l'oxygène est absorbé, la potasse se transforme en azotate de potasse. Ce phénomène d'oxydation peut servir à expliquer la *nitrification*. En effet, on peut dire que c'est l'oxygène de l'air, à l'état d'ozone, qui transforme, dans la nature, la potasse en azotate de potasse (salpêtre).

Au contact de l'ammoniaque, l'ozone engendre de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque.

L'ozone détruit un certain nombre de matières végétales; comme le chlore, le brome, il modifie les couleurs en agissant directement sur elles. Lorsqu'on expose de l'essence de térébenthine à l'influence de l'air ou de la lumière solaire, l'essence s'oxyde, probablement sous l'influence de l'ozone. Les badigeonneurs font

usage d'huiles siccatives qui se résinifient à l'air; ils emploient le plus souvent l'essence de térébenthine, qui s'oxyde, comme le dit M. Balard, probablement sous l'action de l'ozone; c'est ce qui explique cette espèce de vernis qui se forme à la surface des corps peints. Les arbres résineux revêtent une couche de résine sous l'influence de l'ozone contenu dans l'air.

L'ozone n'existe pas en quantité égale dans les villes et dans les campagnes. Dans les villes, le sulfhydrate d'ammoniaque tend à détruire l'ozone; dans les campagnes, le fait n'a pas lieu aussi rapidement.

Lorsqu'on fait respirer aux animaux de l'ozone pur, ils meurent; mais l'ozone délayé dans l'air paraît servir à la salubrité. On croit qu'il détruit les miasmes par son énergique activité. L'ozone ne résiste pas à une température élevée. Quand on fait passer de l'ozone dans un tube chauffé à 250°, il perd son odeur et n'a plus d'action sur les réactifs à l'aide desquels on le reconnaît; c'est ce qui explique pourquoi on a pu nier l'existence de l'ozone.

76. **Réactif de l'ozone.** — Le réactif propre à reconnaître la présence de l'ozone est le papier amidonné imprégné d'une dissolution d'iodure de potassium. L'oxygène ordinaire n'a pas d'action sur ce papier; mais dès qu'on en introduit un morceau légèrement humecté dans un flacon rempli d'ozone, il devient bleu, parce que l'ozone s'empare du potassium pour former de la potasse et met en liberté l'iode, qui a la propriété de colorer en bleu l'amidon.

Le papier ozonométrique dont on se sert se prépare de la manière suivante : on trempe du papier non collé dans une dissolution d'eau bouillante qui, pour 200 d'eau, renferme 1 d'iodure de potassium et 10 de fécule.

Toutefois, l'ozone n'est pas le seul corps qui puisse colorer en bleu le papier ozonométrique. Quand on plonge, en effet, un morceau de ce papier dans de l'air contenant des traces de chlore, de brome ou de vapeurs nitreuses, le papier bleuit comme dans l'ozone. En outre, l'air peut contenir des matières qui ont une action sur le papier ozonométrique : par exemple, d'après les expériences de M. Cloez, plusieurs végétaux, comme les bois résineux, sont, dans certains cas, une cause de coloration en bleu du papier. Pour éviter ces causes d'erreur, M. Ouzeau ajoute à la liqueur qui sert à la préparation du papier réactif, un peu de teinture rouge de tournesol. Le papier ozonométrique bleuit alors par une double cause : par suite de la présence de l'ozone et par la formation d'un composé alcalin. Quoique le papier ainsi préparé soit plus fidèle, cependant il peut encore être influencé quelque-

fois par la production dans l'air des azotites alcalins, comme l'azotite d'ammoniaque, qui ramènent au bleu le papier.

77. **Préparation de l'ozone.** — On prépare l'ozone par plusieurs procédés : soit en décomposant l'eau par la pile, soit en faisant passer des étincelles électriques dans de l'oxygène, soit enfin en oxydant certains corps.

1° *Par la pile.* On décompose l'eau par la pile, à une basse température, dans un tube en U analogue à celui de la figure 21. Si l'on a soin de placer une lame d'argent au pôle positif, on constate peu après qu'elle noircit par suite du bioxyde d'argent formé.

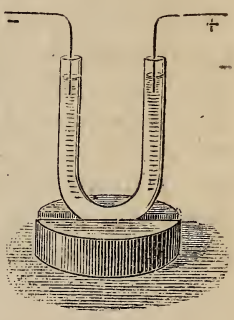

Fig. 21.

2° *Par les étincelles électriques.* Quand on fait passer sous une éprouvette pleine d'oxygène une série d'étincelles électriques, au bout de douze heures environ tout l'oxygène est *ozoné;* mais si l'on opérait plus longtemps, l'électricité détruirait l'oxygène ozoné.

3° *Par l'action du phosphore sur l'air.* Dans un flacon légèrement humecté à l'intérieur (fig. 22), on place des bâtons de phosphore, puis on fait arriver de l'air. Il se produit de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, et l'air du flacon, au bout d'un certain temps, se trouve ozoné. En effet, lorsqu'on introduit dans le flacon un morceau de papier ozonométrique, on le voit bleuir. M. Marignac, en analysant ce mode de préparation qui est dû à M. Schœnbein, reconnut que l'iodure de potassium que renferme le papier se transforme en iodate de potasse. D'où il conclut que l'ozone n'est que de l'oxygène modifié. On ne peut pas dire que dans cette réaction le papier a bleui par la présence de l'acide nitreux ou du nitrite d'ammoniaque contenu dans l'air, car lorsqu'on fait passer l'air qui a séjourné sur le phosphore dans un flacon laveur contenant une dissolution de potasse, cet air bleuit encore le papier.

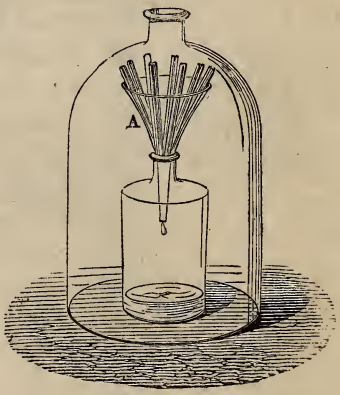

Fig. 22.

4° *Par un oxyde.* On obtient encore de l'ozone en décomposant par l'acide sulfurique, dans un ballon de verre, à une basse température, le bioxyde de baryum, le bioxyde de manganèse ou le bioxyde de plomb; l'oxygène qui en provient attaque une lame d'argent.

5° En traitant le permanganate de potasse mêlé à du bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique, on produit aussi de l'ozone.

78. **Usages de l'oxygène.** — L'oxygène est un des corps qui jouent le plus grand rôle dans la nature et dans les arts. Il est nécessaire à la respiration des animaux et des plantes, à la combustion, à la germination, au blanchiment des étoffes. Selon les circonstances, il contribue à la formation des couleurs ou à leur destruction. Dans les fermentations, il intervient tantôt pour constituer les corps et tantôt pour en séparer les éléments. Pour la salubrité du sol comme pour celle de l'eau, il est nécessaire que l'oxygène circule dans les couches de la terre. Ce gaz joue un rôle important dans le drainage, qui a pour but de dessécher le sol. En effet, en même temps que l'on fait écouler l'excès d'eau que peuvent contenir certaines terres, on fait circuler de l'oxygène, qui sert à la vie des plantes. La chimie tout entière est en quelque sorte l'histoire de l'oxygène dans ses applications.

COMBUSTION

79. **Historique.** — La combustion est un phénomène chimique qui a lieu tantôt avec dégagement de lumière et de chaleur, et tantôt sans manifestation apparente de phénomènes lumineux. Du temps de Lavoisier, on croyait que la combustion ne pouvait pas avoir lieu sans oxygène; c'est à cause de cela que ce chimiste a défini la combustion *un phénomène qui résulte de la combinaison d'un corps combustible avec l'oxygène.* Mais depuis, on a découvert des corps qui ont la propriété, comme l'oxygène, de produire la combustion avec chaleur et lumière, quand ils sont au contact d'autres corps. Ainsi, lorsqu'on répand de l'arsenic ou de l'antimoine métallique en poudre dans un flacon plein de chlore, il se fait une combustion avec chaleur et lumière, comme lorsqu'on brûle du charbon au contact de l'air ou de l'oxygène. En général, cependant, la combustion n'a lieu que lorsque l'oxygène de l'air se combine avec un des éléments du corps qui brûle. Outre la combustion vive, il s'en fait souvent une lente, sans dégagement de lumière ni de chaleur apparente, dans les corps qui sont en présence de l'air et de la lumière solaire. Ainsi, lorsqu'on expose au soleil un tissu de coton, de laine ou de soie coloré en jaune par le curcuma (*terra merita*), une combustion lente a lieu; sous l'influence de la lumière, le tissu se décolore. L'oxygène de l'air qui intervient est bien l'une des causes de la combustion, car quand on met le tissu dans un flacon rempli d'hydrogène ou d'azote, en présence de la lumière solaire, la décoloration n'a pas lieu.

CHALUMEAUX

80. **Historique.** — On appelle *chalumeaux* des appareils qui servent à activer la combustion en amenant de l'air ou des gaz combustibles dans l'intérieur d'une flamme. C'est en 1738 qu'André de Schwab fit usage du chalumeau pour la première fois, à l'effet d'analyser des minéraux. Depuis, des perfectionnements nombreux ont été apportés au chalumeau par divers chimistes.

81. **Chalumeau de Berzélius.** — Le chalumeau de Berzélius, qui est aujourd'hui le plus en usage dans les laboratoires, lorsqu'il s'agit d'activer la flamme d'une bougie ou d'une lampe à alcool, se compose (fig. 23) d'un tube AB, légèrement conique. L'extrémité A, qui a la forme d'un petit entonnoir, est destinée à être placée contre les lèvres pour insuffler de l'air dans la flamme; l'extrémité B s'enfonce dans une petite chambre C, où se dépose la vapeur aqueuse provenant de l'air. On plonge dans la flamme plus ou moins, selon les besoins, l'ajutage D, ordinairement en platine. Ce chalumeau sert surtout dans l'analyse des minéraux ou des sels par voie sèche.

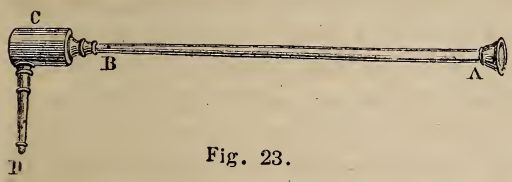

Fig. 23.

82. **Chalumeau de Bunsen** (1). — Le chalumeau de Bunsen est un chalumeau qui est alimenté par un courant de gaz de l'éclairage. Il se compose (fig. 24) d'un tube métallique CB, terminé à la partie supérieure par un support F, sur lequel on peut fixer la pomme d'arrosoir D, ou le chapeau conique E, selon la flamme que l'on veut produire. En A on adapte un tube en caoutchouc qui amène le gaz de l'éclairage dans le tube BC. On enflamme le gaz en C. Une enveloppe en B, qui peut se mouvoir, sert à boucher à volonté une petite ouverture qui permet à l'air

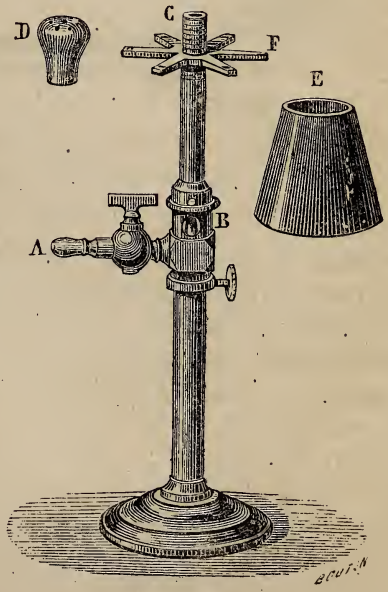

Fig. 24.

(1) La description de ce chalumeau est faite sur l'un d'eux, construit par M. Dubosc.

de se mêler au gaz. Selon la quantité d'air qu'on laisse passer, on a une flamme éclairante ou une flamme chaude. Quand on fait arriver un volume de gaz de l'éclairage en même temps qu'on laisse passer en B quinze fois le même volume d'air, on obtient la température la plus élevée. Ce chalumeau, qui date de quelques années, sert aujourd'hui dans les laboratoires pour chauffer les cornues et les tubes, qui étaient autrefois exposés à l'action des charbons incandescents.

83. **Chalumeau aérhydrique.** — Le chalumeau à gaz de M. Schlœsing, modifié par M. Wiesnegg, constructeur d'appareils (fig. 25), consiste en un tube BC, terminé d'un côté par une

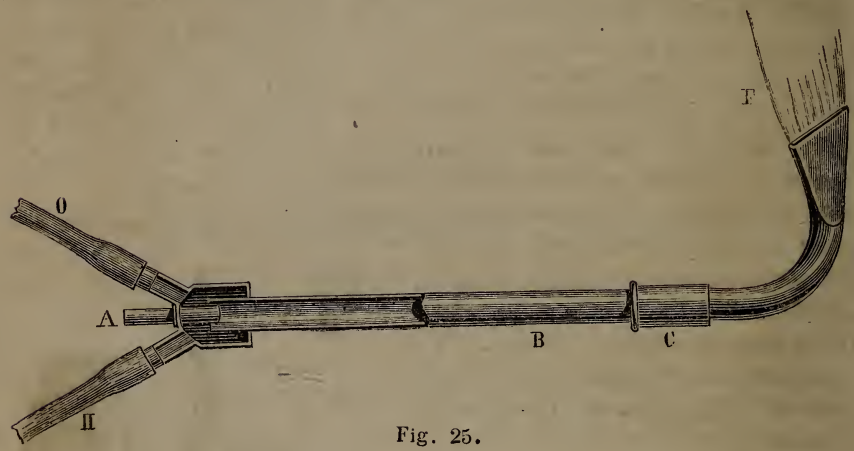

Fig. 25.

espèce de poire à laquelle s'adaptent trois tubes O, A, H, et de l'autre par un tube plat F, ou par un bec recourbé, selon les besoins. Par le tube H on fait arriver un courant de gaz de l'éclairage, et par le tube A on dirige continuellement dans le gaz un courant d'air, sous une pression de trois quarts d'atmosphère ; une petite machine soufflante suffit à cet usage. En O, selon les besoins, on fait arriver de l'oxygène, ou du gaz de l'éclairage lorsqu'il en faut une quantité considérable. La flamme de ce chalumeau est dirigée sur le métal que l'on veut fondre. C'est à l'aide de cet appareil qu'on fond aujourd'hui, dans des creusets faits de chaux vive, le platine, le fer et les métaux les plus résistants.

L'appel d'air qui se fait continuellement par suite de la pression rend toute explosion impossible.

84. **Gazomètres.** — On appelle *gazomètres* des réservoirs à gaz. Le gazomètre portatif des laboratoires se compose d'un ré-

servoir à gaz A (fig. 26), surmonté d'une cuvette B, supportée par quatre supports. Les tubes C et D, à robinet, mettent le réservoir A en communication avec la cuvette B; le tube E extérieur, en verre sert à faire connaître le niveau du gaz à l'intérieur du gazomètre; une tubulure à robinet, placée près du tube D, permet, à l'aide d'un tube en caoutchouc, de conduire le gaz là où il doit être dirigé. Pour remplir de gaz le réservoir A, on ferme tous les robinets, excepté les robinets C et D; on verse ensuite de l'eau dans la cuvette B. Cette eau coule dans le réservoir A par le tube C, qui est le plus large, en même temps l'air s'échappe par le tube D. Lorsque l'eau a rempli le réservoir A et une partie de la cuvette B, on ferme les robinets C et D, et on débouche l'ouverture F. L'eau du gazomètre ne peut pas s'écouler par cette ouverture, parce que la pression atmosphérique est plus forte que celle de l'eau contenue dans le gazomètre A. On introduit alors dans le tube F un tube communiquant avec l'appareil qui doit produire le gaz. Ce dernier, en se dégageant, se rend à la partie supérieure du réservoir A; l'eau qu'il déplace coule par le tube F dans un vase. Lorsque le gazomètre est plein, on ferme le tube F avec un bouchon, puis, pour faire sortir le gaz d'une manière continue, on ouvre la tubulure à robinet en même temps que le tube D, et on verse de l'eau dans la cuvette B pour faire pression à mesure que le gaz s'échappe. Ce gazomètre est principalement employé pour avoir une source continue d'oxygène, lorsqu'on se sert du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

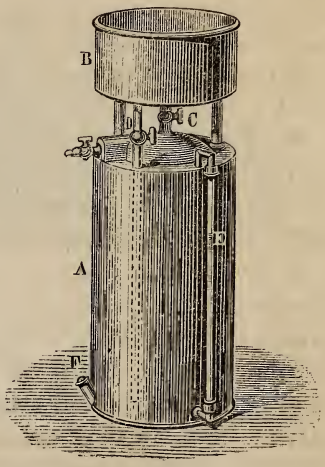

Fig. 26.

AZOTE (Az = 14)

85. **Historique.** — L'azote est un gaz qui fait partie de l'air; il n'a été découvert comme gaz spécial qu'en 1772, par le docteur Rutherford, physicien d'Edimbourg. Avant cette époque, on le confondait avec l'acide carbonique, par cela seul qu'il éteignait les corps en combustion. C'est Lavoisier qui le premier, en 1773, a reconnu qu'il existait à l'état libre dans l'air. On a donné à ce gaz les noms de *nitrogène,* parce qu'il entre dans la constitution du nitre ou salpêtre (azotate de potasse), d'*air vicié,*

de *mofette atmosphérique*, d'*air phlogistiqué*. Guyton de Morveau, lors de la réforme de la nomenclature, lui a donné le nom d'azote qu'il porte encore aujourd'hui. Cette dénomination (*a privatif* et ζωη, vie), qui veut dire contraire à la vie, est impropre, parce que l'azote n'est pas nuisible à la vie.

L'azote constitue les quatre cinquièmes de l'air atmosphérique; il se trouve aussi dans une foule de substances minérales, végétales et animales, à l'état de combinaison. Ainsi, on le rencontre dans les azotates de potasse, de soude, dans l'ammoniaque; c'est un élément essentiel de la plupart des matières qui servent à la nourriture de l'homme. La chair, la fibrine, la caséine renferment de 16 à 18 pour cent d'azote; le blé en contient de 1 à 3 pour cent.

86. **Préparation de l'azote.** — On obtient l'azote soit en l'extrayant de l'air par le phosphore ou le cuivre, soit en décomposant l'ammoniaque par le chlore, soit enfin en décomposant un azotite par la chaleur.

1° *Préparation par le phosphore.* On extrait l'azote de l'air par le phosphore, tantôt à froid et tantôt à chaud. Pour obtenir l'azote de l'air par le phosphore à froid, on place dans un verre à pied rempli de mercure ou d'eau, une éprouvette pleine d'air, après y avoir introduit (fig. 27) un petit bâton de phosphore. Au bout de 24 heures, on constate que le volume d'air sous l'éprouvette a diminué d'un cinquième environ. Une allumette enflammée plongée dans l'éprouvette s'éteint.

Fig. 27.

Pour extraire l'azote de l'air par le phosphore à chaud, on introduit un petit morceau de phosphore en A dans une éprouvette courbe placée sur le mercure (fig. 28). On chauffe le phosphore à l'aide d'une lampe à alcool; l'oxygène de l'air contenu dans l'éprouvette se combinant avec le phosphore, forme de l'acide phosphorique, et le volume de l'air diminue d'un cinquième. Il ne reste plus sous l'éprouvette que de l'azote. Quand on plonge, en effet, une allumette enflammée dans l'éprouvette après la combustion, elle s'éteint.

Fig. 28.

On peut faire l'expérience de la manière suivante : on met un petit morceau de phosphore dans une capsule reposant sur un flot-

teur de liége dans une cuve à eau, ou sur une assiette pleine d'eau, puis on enflamme le phosphore, et on recouvre immédiatement la capsule d'une cloche de verre (fig. 29). Le phosphore brûle en s'emparant de l'oxygène de l'air; il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau, il reste sous la cloche de l'azote. La combustion dure tant que l'oxygène est en excès. Au bout de quelque temps, on constate que l'eau a monté sous la cloche et que le volume de l'air a diminué d'un cinquième environ. Par ces procédés on n'obtient pas sous la cloche de l'azote pur, le gaz contient toujours un peu d'oxygène non combiné, de l'acide carbonique qui existe dans l'air, de la vapeur d'eau et même de la vapeur de phosphore.

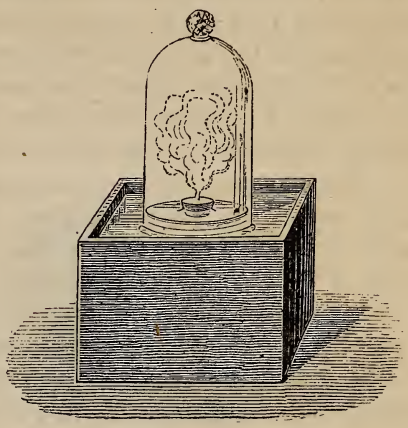

Fig. 29.

Si l'on voulait débarrasser l'azote de ces corps étrangers, on introduirait sous la cloche un bâton de phosphore qui absorberait, au bout de 12 à 15 heures, l'oxygène restant. Pour détruire la vapeur de phosphore, il faudrait faire passer sous la cloche quelques bulles de chlore. De même, pour enlever l'acide carbonique et le chlore en excès, on introduirait sous la cloche un fragment de potasse caustique. Enfin, si l'on voulait dessécher l'azote, il faudrait placer sous la cloche un morceau de chlorure de calcium. Mais par ce procédé on a peu d'azote.

2° *Préparation par le cuivre.* On obtient l'azote en grande abondance en faisant passer un courant d'air sec, privé d'acide carbonique, sur du cuivre chauffé au rouge. Pour cela (fig. 30),

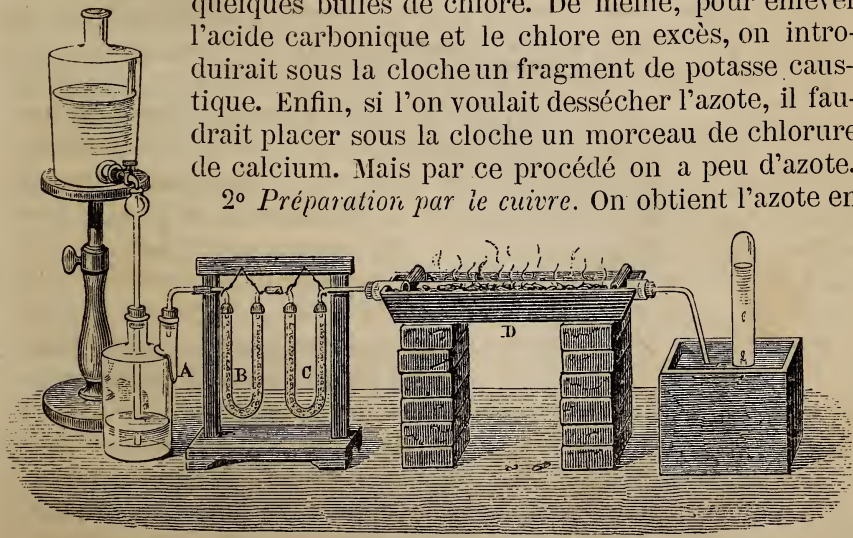

Fig. 30.

on fait tomber un filet d'eau dans un flacon A plein d'air, l'air chassé passe dans deux tubes en U, contenant, le premier, B, des fragments de potasse caustique qui s'emparent de l'acide carbonique de l'air, le second, C, de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, qui absorbe la vapeur d'eau ; l'air sec traverse ensuite un tube de porcelaine D rempli de tournure de cuivre et chauffé au rouge. L'oxygène est absorbé par le cuivre, et l'azote est recueilli sous une éprouvette sur la cuve à mercure.

3° *Préparation par l'ammoniaque.* On peut obtenir très-rapidement de l'azote en remplissant jusqu'aux sept huitièmes environ un long tube fermé par un bout, d'une dissolution concentrée de chlore, et en ajoutant ensuite une dissolution d'ammoniaque (fig. 31), de manière à remplir le tube en totalité. On le bouche ensuite avec le pouce, puis on le renverse sur une cuve à eau. La réaction a lieu aussitôt ; des bulles d'azote montent à l'extrémité du tube.

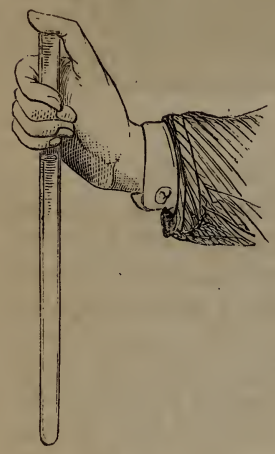

Fig. 31.

Dans cette expérience, il faut toujours verser le chlore le premier, parce qu'il est plus dense, et il faut employer peu d'ammoniaque, parce qu'elle agit énergiquement sur le chlore.

Presque toujours l'azote obtenu ainsi a une odeur de chlorure d'azote, qui est un gaz très-détonant et très-dangereux ; on évite sa formation en introduisant un grand excès de chlore, sinon l'expérience présente des dangers.

Réaction. L'ammoniaque étant formée de 1 équivalent d'azote et de 3 équivalents d'hydrogène, se décompose, en présence du chlore, avec production d'acide chlorhydrique et d'azote :

$$AzH^3+3Cl=3HCl+Az.$$

Mais l'acide chlorhydrique formé peut réagir sur l'ammoniaque non décomposé et donner lieu à du chlorhydrate d'ammoniaque, de sorte qu'on a le plus souvent la réaction suivante :

$$4AzH^3+3Cl=3(AzH^3,HCl)+Az.$$

On pourrait aussi remplacer le chlore par une dissolution de brome.

4° *Préparation par l'azotite d'ammoniaque.* On peut obtenir du gaz azote en faisant bouillir dans un ballon de verre une dissolution très-concentrée d'azotite d'ammoniaque. On adapte au

ballon un tube qui conduit le gaz sous une éprouvette pleine d'eau sur la cuve à eau (fig. 32).

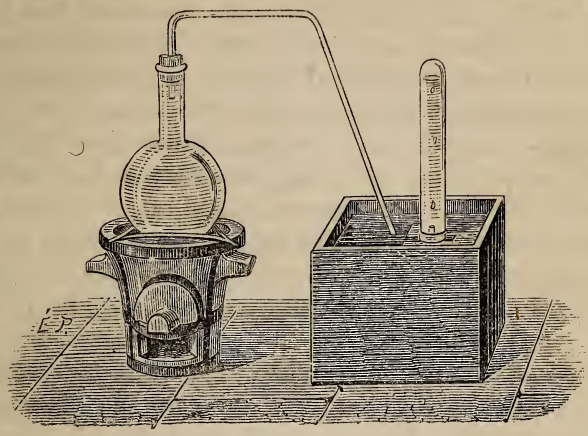

Fig. 32.

On peut dessécher le gaz en le faisant passer dans un tube en U rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

Réaction. L'azotite d'ammoniaque est un sel formé d'azote, d'oxygène et d'hydrogène. Par la chaleur, le sel se décompose en eau et en azote :

$$AzH^3,AzO^3,HO=4HO+2Az.$$

Cette préparation est assez coûteuse.

5° *Préparation par l'azotite de potasse et le chlorhydrate d'ammoniaque.* On a proposé de préparer l'azote en chauffant dans un ballon un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque. On fait passer le gaz qui se dégage dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique pour absorber l'ammoniaque non décomposée, et on recueille l'azote sous une éprouvette pleine d'eau sur la cuve à eau. Il se forme du chlorure de potassium, de l'eau et de l'azote.

Réaction. $KO,AzO^3+AzH^3,HCl=KCl+4HO+2Az.$

De tous ces procédés, le plus en usage est celui par le phosphore à chaud ; cependant il est nécessaire de les connaître, parce qu'ils peuvent se présenter sous forme de réactions dans des préparations.

87. **Propriétés physiques de l'azote.** — L'azote est un gaz permanent, incolore et sans saveur ; il est un peu plus léger que l'air, dont il fait partie. Sa densité est égale à 0,9713. Un litre de ce gaz, pris à 0° et à la pression $0^m,760$, pèse 1 gr. 256. Il est peu

soluble dans l'eau ; 100 litres d'eau en dissolvent environ 2 lit. 4.

88. **Propriétés chimiques de l'azote.** — L'azote éteint les corps en combustion ; une bougie allumée, plongée dans une éprouvette pleine d'azote, s'éteint. Ce qui avait fait confondre autrefois l'azote avec le gaz acide carbonique, c'est que ce dernier éteint également les corps en ignition. Toutefois, il est facile de distinguer l'azote du gaz acide carbonique, qui trouble l'eau de chaux et rougit le papier de tournesol, tandis que l'azote ne jouit pas de cette propriété. L'azote est impropre à la respiration. Un animal plongé dans le gaz azote meurt après peu de temps. L'azote a peu d'affinité pour les autres corps ; il ne se combine avec eux que rarement d'une manière directe. C'est principalement à l'*état naissant*, c'est-à-dire au moment où il se dégage d'un corps en décomposition, ou sous l'influence des étincelles électriques ou de la chaleur, qu'il effectue sa combinaison. Par exemple, quand on fait arriver de l'azote sur du charbon imbibé de potasse, il se forme du cyanure de potassium. La combinaison est produite par l'action directe du charbon potassé sur l'azote.

Sous l'influence des étincelles électriques, l'azote peut se combiner avec l'oxygène et former de l'acide azotique. C'est ce qui explique la présence de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage. Le bore à l'état de pureté, chauffé modérément avec de l'azote, se combine et produit de l'azoture de bore.

89. **Usages de l'azote.** — A l'état de pureté, l'azote ne sert guère que dans quelques expériences de laboratoire, pour produire des atmosphères artificielles qui mettent les corps à l'abri de l'oxygène de l'air. On a essayé un procédé de conservation qui consistait à mettre les matières dans une atmosphère d'azote. Afin de rendre le procédé plus parfait, on ajoutait un agent capable d'absorber l'oxygène qui pouvait se produire. Ainsi on introduisait, avec les corps à conserver, des sulfites, de l'acide sulfureux, du sulfate de protoxyde de fer et même des huiles essentielles ; mais le procédé a été abandonné. L'azote concourt encore à la formation d'une foule de produits ; il fait partie de l'ammoniaque, de l'acide azotique et de beaucoup d'autres composés que la chimie apprend à connaître. En agriculture, l'azote est un des éléments nécessaires à la végétation ; il fait partie des engrais et des matières animales.

AIR

90. **Historique.** — L'air est cette masse gazeuse qui entoure la terre. Sa hauteur n'est pas entièrement connue ; cependant elle

ne dépasse guère 60 kilomètres. A 100 kilomètres, on admet que le vide est parfait. Les anciens ignoraient que l'air est un corps pesant. Jusqu'à la fin du dix-huitième siècle, on admettait les quatre éléments suivants : l'air, l'eau, la terre et le feu. C'est Lavoisier qui le premier, en 1774, démontra que l'air est un mélange de deux gaz et en indiqua les proportions.

En 1640, Galilée avait fait voir que l'air est un corps pesant, en déterminant alternativement le poids d'un ballon plein d'air et le poids du même ballon vide. Peu après, Torricelli mettait hors de doute la pesanteur de l'air par son expérience du baromètre. Vers 1630, un médecin du Périgord, nommé Jean Rey, avait déjà fait une série d'expériences sur l'air, dans les circonstances suivantes : un pharmacien de Bergerac, préparant de la potée d'étain (bioxyde d'étain), avait remarqué qu'en chauffant une livre d'étain à l'air, il obtenait toujours un poids plus lourd. Il consulta à ce sujet Jean Rey, qui essaya de prouver par des expériences que ce n'était pas le feu qui était cause de ce phénomène, mais l'air dont l'étain absorbait un des éléments. Telles étaient les notions qu'on avait sur la constitution de l'air à l'époque où Lavoisier fit sa mémorable expérience.

91. **Expérience de Lavoisier.** — Lavoisier constata d'abord qu'une certaine quantité de soufre, en brûlant, loin de perdre de son poids, en gagne; ensuite il plaça sous une cloche, sur de l'eau recouverte d'huile, une capsule en grès contenant un poids déterminé d'étain, et à l'aide d'une lentille il concentra sur l'étain les rayons du soleil; l'étain fondu changea d'état et augmenta de poids. Plus tard, il imagina une expérience tout à fait remarquable. En 1774, Priestley avait reconnu qu'en chauffant de l'oxyde rouge de mercure à une certaine température, on obtenait un gaz qui rallumait les corps en combustion ; Lavoisier fit l'expérience inverse suivante (fig. 33) : dans une cornue de verre munie d'un long col, il introduisit du

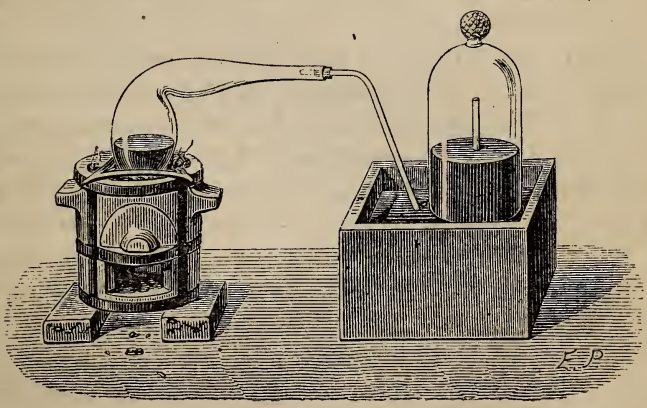

Fig. 33.

mercure, puis il adapta à cette cornue un tube qui s'engageait sous une cloche graduée placée sur une cuve à mercure. Ayant mesuré à l'avance le volume d'air contenu sous la cloche, il chauffa pendant douze jours la cornue.

Le deuxième jour, il aperçut à la surface du mercure des parcelles rouges cristallisées. Peu après, le mercure se recouvrit d'une poudre rouge, et le volume de l'air sous la cloche diminua, tandis que le mercure de la cuve monta. Il laissa refroidir l'appareil, et mesura le volume d'air restant sous la cloche; il constata que ce volume avait diminué d'un cinquième environ; l'air restant était devenu impropre à la combustion et à la respiration. D'un autre côté, en chauffant la poudre rouge qui s'était formée à la surface du mercure, il obtint un gaz rallumant les corps en combustion. De cette double expérience il conclut que l'air est un mélange d'oxygène et d'un autre gaz qu'il appela *azote*, dans la proportion de 1 volume d'oxygène pour 4 volumes d'azote. Quoique ces expériences ne soient pas complétement exactes, puisque, par ce procédé, on n'enlève pas les dernières traces d'oxygène à l'air, elles n'en sont pas moins mémorables, car elles ont fait connaître la composition de l'air.

92. **Expériences de Scheele.** — Un chimiste non moins illustre que Lavoisier, Scheele, s'occupait en même temps que lui de la composition de l'air. Il fit l'expérience suivante : sous une cloche, sur la cuve à eau, il plaça, dans une coupelle, un mélange de soufre et de limaille de fer, puis il dirigea dessus les rayons du soleil. Peu après, le volume d'air ayant diminué, Scheele constata que l'air restant n'était plus propre à entretenir la respiration ni la combustion. Déjà le même chimiste, à l'aide de sulfures alcalins, avait essayé d'absorber l'oxygène de l'air; mais ses expériences n'avaient pas fixé l'attention comme celles de Lavoisier, parce qu'elles ne permettaient pas de régénérer l'oxygène.

93. **Composition de l'air.** — Lavoisier avait admis que l'air renferme en volume 27 à 28 pour cent d'oxygène. Scheele croyait que la proportion était encore plus grande; ces nombres étaient exagérés. Les inexactitudes tiennent aux procédés, qui n'avaient pas le degré de perfection qu'on leur a donné plus tard. Deux méthodes principales ont été employées depuis pour doser les principes de l'air. La première méthode consiste à introduire dans un volume d'air déterminé un corps, comme du phosphore, de l'hydrogène ou certains métaux pouvant absorber l'oxygène, et à mesurer le volume du gaz restant. La seconde consiste à faire passer un courant d'air sec sur un métal qui fixe l'oxygène.

L'augmentation de poids du métal indique le poids de l'oxygène absorbé. On dose l'azote recueilli soit par une pesée, soit par la mesure de son volume.

ANALYSE DE L'AIR EN VOLUME

94. **Analyse par le phosphore.** — On fait l'analyse de l'air en volume par le phosphore à froid et par le phosphore à chaud, à l'aide des deux procédés déjà indiqués qui servent à extraire l'azote de l'air (86).

Pour faire l'analyse par le phosphore à chaud, on introduit sous une cloche courbe (fig 34) un volume d'air déterminé, et on fait passer en A un petit fragment de phosphore. La cloche étant placée sur la cuve à eau, et le volume d'air déterminé étant introduit, on chauffe le phosphore avec précaution, avec une lampe à alcool; le phosphore fond, entre en vapeur et absorbe l'oxygène de l'air. Lorsque tout le phosphore a disparu, on laisse refroidir la cloche et on mesure le volume d'air restant; on voit qu'il a diminué sensiblement d'un cinquième.

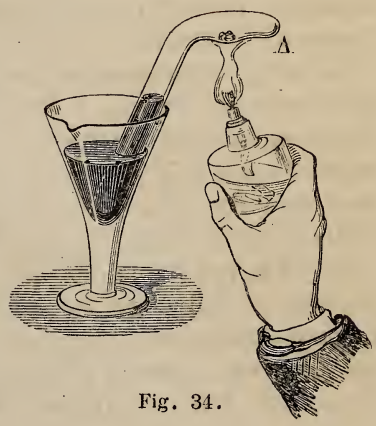

Fig. 34.

Ces analyses de l'air par le phosphore ne sont pas exactes, parce qu'on ne tient pas compte de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique de l'air. En outre, il est toujours très-difficile de transvaser des gaz, pour les mesurer, sans en perdre une partie. Cependant, dans le plus grand nombre de cas, et surtout dans les recherches ordinaires de physiologie végétale, l'analyse de l'air par le phosphore suffit.

Lorsqu'on introduit un morceau de phosphore sous une éprouvette, dans le but de faire une analyse, on doit toujours le plonger auparavant dans la cuve à mercure, afin de chasser l'air adhérent au phosphore. Si l'on fait passer le phosphore sous une éprouvette à l'aide d'un fil de platine, le fil doit rester sous le mercure pendant l'expérience, pour éviter de réintroduire de l'air.

95. **Analyse de l'air par l'acide pyrogallique.** — On fait encore l'analyse de l'air en absorbant dans un eudiomètre l'oxygène par l'acide pyrogallique. Cet acide, qu'on trouve dans le commerce à l'état solide, provient de la noix de galle. Il jouit de

la propriété de former avec l'eau une dissolution incolore; mais dès qu'on y ajoute un alcali tel que de la potasse ou de la soude, il absorbe l'oxygène et brunit. Voici comment on fait l'expérience sur la cuve à mercure : sous une éprouvette pleine de mercure on fait passer 100 volumes d'air, puis, à l'aide d'une pipette, on introduit une petite quantité d'une dissolution d'acide pyrogallique, ensuite on y fait passer une dissolution de potasse et on agite. La liqueur brunit presque aussitôt en absorbant l'oxygène à l'air; au bout de 10 minutes, tout l'oxygène est absorbé. On reconnaît d'ailleurs que l'absorption est terminée quand la cloche, qui est devenue brune, se nettoie et reprend sa transparence. Il faudrait deux heures pour que la cloche parût entièrement incolore; en mesurant le volume restant, on voit qu'il est sensiblement égal à 79.

On peut expérimenter sur la cuve à eau. Dans ce cas, on prend de l'acide pyrogallique à l'état solide, on en fait une boulette qu'on enveloppe de papier, et on l'introduit sous l'éprouvette, ensuite on y fait passer un fragment de potasse. L'inconvénient de ce mode d'analyse, c'est de ne pouvoir opérer que sur des volumes très-petits; l'approximation est d'un centième environ.

96. **Analyse par l'hydrogène.** — On détermine avec une exactitude suffisante la quantité d'oxygène contenue dans un volume déterminé d'air, en y mêlant un excès d'hydrogène et en faisant passer dans le mélange l'étincelle électrique. Cette analyse s'exécute à l'aide d'appareils particuliers appelés *eudiomètres*.

EUDIOMÈTRES

97. **Historique.** — L'eudiomètre est une éprouvette dans laquelle on combine un mélange de gaz avec le concours de l'étincelle électrique. Sous le rapport de la forme, on distingue plusieurs sortes d'eudiomètres, savoir : l'*eudiomètre à mercure*, l'*eudiomètre de Volta*, l'*eudiomètre de Bunsen*.

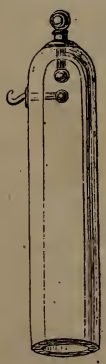
Fig. 35.

1° *Eudiomètre à mercure.* L'eudiomètre le plus simple consiste en une éprouvette (fig. 35) de verre fort épais. L'extrémité ouverte sert à l'introduction du gaz, l'autre extrémité est traversée par deux petites tiges de fer terminées par deux boutons; les boutons, à l'intérieur, ne se touchent pas. Lorsqu'on veut expérimenter avec cet instrument, on remplit le tube de mercure, puis on y fait passer les gaz que l'on veut combiner. Ensuite on met l'une des tiges en communication

avec le sol, et l'autre avec l'électrophore; l'étincelle jaillit, et les deux gaz se combinent avec dégagement de lumière. L'inconvénient de cet eudiomètre, lorsqu'on veut s'en servir sur la cuve à eau, c'est de permettre à l'air et aux gaz dissous dans l'eau de se mêler avec le gaz restant, lorsque l'eau remonte sous l'éprouvette après le passage de l'étincelle électrique. En outre, à cause de la dilatation qui se produit au moment de la détonation, une petite portion du gaz peut sortir du tube, ce qui est une cause d'erreur.

Gay-Lussac, pour éviter la perte du gaz et le dégagement de l'air contenu dans l'eau, inventa un eudiomètre composé d'un tube de verre portant à son extrémité inférieure une fermeture à soupape qui permet à l'eau de rentrer dans l'intérieur du tube dès que le vide tend à se faire, et qui se ferme au moment de la détonation, lorsque les gaz se dilatent (fig. 36).

Fig. 36.

Pour expérimenter avec cet instrument sur la cuve à eau, on retire le fil de fer contourné en spirale, puis on remplit le tube successivement d'air et d'hydrogène; on fait rentrer ensuite le fil de fer sous l'eudiomètre, de manière que les deux boutons soient en présence sans se toucher. On ferme l'ouverture à l'aide de l'armature à soupape, et on fait passer l'étincelle électrique. La combinaison étant effectuée, on transvase le gaz restant dans un tube gradué, pour le mesurer, si toutefois l'eudiomètre n'est pas gradué.

La figure 37 montre comment se fait la combinaison à l'aide de l'électrophore sur la cuve à mercure.

Nous remarquerons ici que l'on fait usage de tige de fer, parce que, sur le mercure, le cuivre serait attaqué.

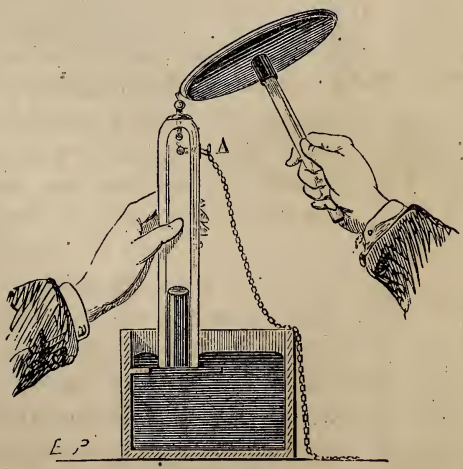

Fig. 37.

2° *Eudiomètre de Volta.* L'eudiomètre de Volta sert, dans l'analyse de l'air, pour effectuer la combinaison de l'oxygène avec un volume donné d'hydrogène. Cet eudiomètre se compose d'un tube

de verre (fig. 38) AB, dans lequel doit se faire la combinaison des gaz, et d'un tube gradué DF, dans lequel on fait passer les résidus gazeux, après la combustion. Les deux montures de cuivre C et F sur lesquelles on visse les tubes, sont armées de robinets R et R'; une tige métallique M sert à faire passer l'étincelle électrique.

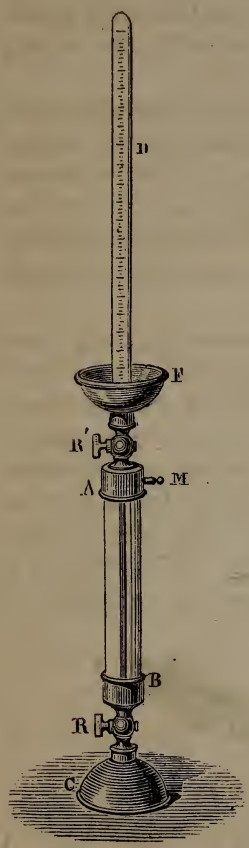

Fig. 38.

Pour expérimenter avec cet instrument, on dévisse le tube gradué DF; l'ayant rempli d'eau, on le plonge sur la cuve à eau, et on y fait passer 100 volumes d'hydrogène et 100 volumes d'air, en ayant soin, ce qui doit toujours se faire lorsqu'on mesure des gaz, que le niveau à l'intérieur soit le même qu'à l'extérieur. On remplit ensuite l'appareil FC d'eau, après avoir ouvert les robinets R, R'; puis, le robinet R' étant fermé, on fait passer le mélange des gaz du tube DF dans le tube AB par l'entonnoir C. On visse de nouveau le tube D en F, après l'avoir rempli d'eau, et on fait passer l'étincelle électrique en M. Une portion des gaz se combine avec production de lumière et formation d'eau.

Pour mesurer le volume du gaz restant, on ouvre le robinet R', le gaz passe alors dans le tube D en déplaçant l'eau; on dévisse ensuite le tube et on le porte sur la cuve à eau pour mesurer le gaz; le nombre de divisions, depuis le niveau du liquide jusqu'au sommet du tube, représente le volume du gaz. Dans cette expérience, sur les 200 volumes du mélange, on trouve un résidu de 137 volumes, ce qui indique que 63 volumes ont disparu. Or, sur ces 63 volumes, 21 représentent l'oxygène de l'air, qui s'est combiné avec l'hydrogène qu'on a employé en excès. Mais comme, par expérience, on sait que l'air est un mélange d'azote et d'oxygène, on en peut conclure que l'air soumis à l'analyse est formé de 21 d'oxygène et de 79 d'azote.

98. **Causes d'erreur.** — Cette expérience, pour être rigoureuse, exige une habitude d'expérimentation très-grande, il est même presque impossible de ne pas perdre quelques bulles de gaz dans le transvasement. D'ailleurs l'hydrogène dont on se sert, pour être plus pur, doit être employé aussitôt sa préparation, parce que si on le conserve sur le mercure, presque toujours des bulles d'air

s'introduisent sous l'éprouvette. En outre, la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène n'a pas toujours lieu comme on le désire. Ainsi, s'il y a trop d'oxygène par rapport à l'hydrogène, une portion de l'hydrogène échappe à la combustion. Certains gaz s'opposent aussi à la combinaison. Si, par exemple, dans le mélange il se trouvait quelques centièmes de gaz acide chlorhydrique, la combinaison n'aurait plus lieu. De plus, dans les expériences eudiométriques, on ne tient pas compte de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique contenus dans l'air.

99. **Eudiomètre de Bunsen.** — Actuellement, dans les laboratoires, on ne fait plus usage, pour les analyses de gaz, des eudiomètres que nous venons de décrire ; on se sert de préférence de l'eudiomètre de Bunsen, qui consiste en un tube de 70 à 75 centimètres de longueur. Ce tube, analogue à un tube barométrique, est traversé à la partie supérieure par deux fils de platine qui servent à déterminer la combustion des gaz à l'aide de l'étincelle électrique. En outre, ce tube est divisé en millimètres. Avec cet eudiomètre, qui n'exige pas un verre très-épais, on opère sur une plus grande quantité de gaz sans inconvénient. En même temps on se sert d'une petite cuve à mercure dont deux parois latérales sont de verre épais, on peut lire ainsi plus facilement les divisions correspondantes au niveau du mercure, et la cuve se met mieux en équilibre de température avec les gaz.

ANALYSE DE L'AIR EN POIDS

100. **Historique.** — Depuis Lavoisier, on savait qu'il existe dans l'air de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique en quantité suffisante pour être appréciés, néanmoins on n'en tenait pas compte dans l'analyse volumétrique. Vers 1841, MM. Dumas et Boussingault reprirent l'analyse de l'air par une méthode plus complète et plus exacte que celles décrites ci-dessus. Ils exclurent toute appréciation de volume en dosant directement l'oxygène et l'azote de l'air à l'aide de la balance.

Leur procédé, qui permet d'expérimenter sur une plus grande quantité de gaz, consiste à peser l'oxygène et l'azote de l'air. On prend un ballon C (fig. 39) pouvant contenir 10 à 15 litres d'air ; on y fait le vide, puis on le met en communication avec un tube de verre peu fusible AB, rempli de cuivre métallique pur et poreux, obtenu en réduisant, par un courant d'hydrogène sec, l'oxyde de cuivre calciné. Le tube AB est muni aux deux extrémités de deux robinets R et R', qui permettent d'y faire le vide. On détermine à l'avance le poids du ballon C vide, et le poids du

tube AB vide et plein de cuivre. En avant du tube contenant le cuivre on dispose des tubes en U et des boules de Liebig. Dans les tubes en U, D, E, G, H, K, on introduit des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique concentré, pour absorber l'humidité de l'air qui passe, et dans les boules de Liebig F on met une dissolution de potasse caustique afin d'absorber l'acide carbonique de l'air.

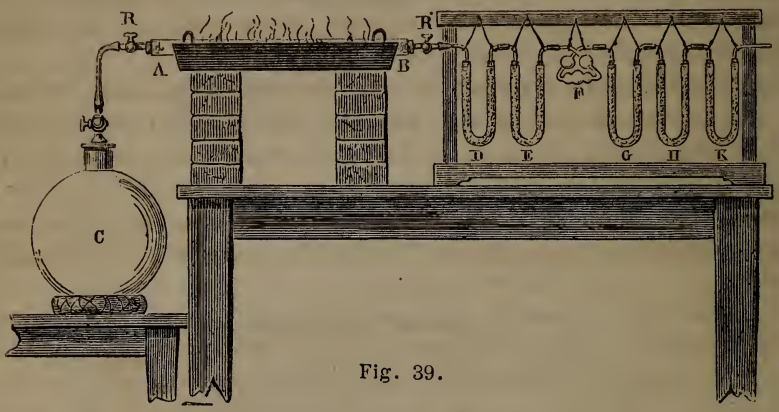

Fig. 39.

Pour empêcher que le tube AB ne se brise au feu, on l'entoure d'une feuille mince de cuivre. L'appareil étant disposé et les robinets R et R' étant fermés, on chauffe au rouge le tube AB, puis on ouvre le robinet R' pour laisser arriver l'air sur le cuivre. Les tubes K, H, G absorbent la vapeur d'eau, le tube de Liebig F s'empare de l'acide carbonique, et les tubes E et D prennent la vapeur d'eau qui a pu échapper. L'oxygène de l'air s'unit au cuivre, et l'azote se rend dans le ballon C, dont on ouvre le robinet R aussitôt la combustion du cuivre commencée. Lorsque le ballon est plein d'azote, on ferme les robinets R et R', et on pèse séparément le ballon C et le tube AB. L'excès de poids entre le ballon plein de gaz et le ballon vide donne le poids de l'azote. De même la différence entre le poids du tube AB avant et après l'expérience donne le poids de l'oxygène absorbé. Dans cette analyse on tient compte de la température et de la pression atmosphérique au moment de l'expérience, en effectuant les calculs relatifs à la correction que subissent les gaz dans les changements de température, par les procédés décrits dans les traités de physique, que nous rappellerons à l'occasion de l'analyse des matières organiques.

Pour voir si l'oxygène a été absorbé par le cuivre, on regarde le tube AB ; le cuivre non oxydé est brillant, tandis que le cuivre oxydé est noir. Si l'on voulait constater, après l'expérience, que

l'azote recueilli dans le ballon est pur, on y introduirait un peu d'acide pyrogallique et de potasse. Lorsqu'il reste de l'oxygène, une coloration a lieu. On est certain que le ballon et le tube AB sont pleins d'azote quand l'air ne traverse plus le tube de Liebig. Outre ces précautions, il en est d'autres dont nous parlerons en traitant de l'analyse.

Par ce procédé, qui est le plus exact de tous ceux que les chimistes ont employés, MM. Dumas et Boussingault ont trouvé qu'en moyenne, dans 100 parties d'air en poids, il y a 23,13 d'oxygène et 76,87 d'azote. Si l'on fait abstraction des fractions décimales, 100 parties d'air en poids sont formées de 23 parties d'oxygène et de 77 d'azote. En outre, il y a de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dont il faut tenir compte.

101. Dosage de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. —On détermine la quantité de vapeur d'eau et d'acide carbonique

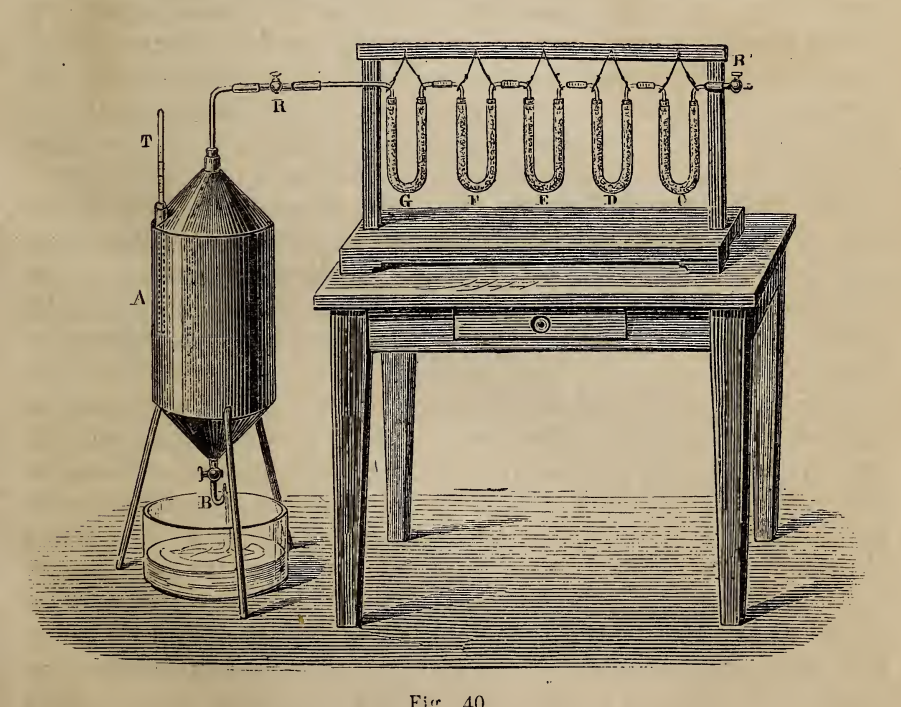

Fig. 40.

contenue dans un volume donné d'air, de la manière suivante : on prend un vase cylindrique de tôle galvanisée A (fig. 40), pouvant contenir de 50 à 100 litres d'air ou d'eau. Ce vase est terminé à la partie inférieure par un tube recourbé B ; cette disposition permet de laisser en B un peu d'eau pour empêcher l'air de pénétrer par

la partie inférieure dans l'appareil. Un thermomètre T indique la température de l'air intérieur. On commence par remplir le vase A d'eau, puis on y adapte un système de tubes recourbés en U, contenant, les uns, C, D, E, de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et les autres, F, G, une dissolution de potasse caustique. On pèse séparément la partie des tubes C, D, E, et la partie F, G. Cela fait, à un moment donné, on ouvre les robinets R', R, et on fait couler l'eau par le tube B. Lorsque toute l'eau s'est écoulée, on ferme les robinets, et on pèse séparément les tubes à ponce sulfurique et les tubes à potasse caustique; la différence de poids avant et après l'expérience donne le poids de la vapeur d'eau contenue dans les tubes C, D, E, et le poids de l'acide carbonique absorbé par les tubes F, G.

Le volume d'air remplissant le vase A étant connu par le volume d'eau écoulé, on sait, par suite, le poids de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qu'il renferme. La température doit rester constante pendant l'expérience pour que le volume d'air ne change pas. On a trouvé, de cette manière, qu'en moyenne l'air contient de 4 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique; quant au poids de la vapeur d'eau, il varie selon les lieux, la température, les saisons et l'état hygrométrique de l'air.

102. **Principes différents contenus dans l'air.** — Outre ces gaz, il existe dans l'air une foule de corps qui se forment en quantité ordinairement inappréciable, selon les localités et les variations de température. Ainsi on trouve dans l'air du gaz des marais, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et même des traces d'iode.

103. **L'air est-il un mélange de gaz ou est-il une combinaison?** — Jusqu'ici, toutes les expériences faites sur l'air tendent à établir que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote, et non une combinaison. M. Regnault, qui a fait l'analyse de l'air pris dans différentes régions et à des hauteurs diverses, a toujours constaté des variations de composition sensibles. Or, si l'air était une combinaison d'oxygène et d'azote, il serait formé, d'après les analyses, sur 100 volumes, de 20,93 d'oxygène et de 79,07 d'azote. L'air serait donc un composé de deux gaz dont les volumes seraient représentés par des nombres fractionnaires. Mais, d'après la loi découverte par Gay-Lussac sur la combinaison des gaz, quand deux gaz se combinent, les nombres qui représentent leurs volumes sont toujours en rapport simple; il y aurait ici une exception. En outre, si l'air était une combinaison d'oxygène et d'azote, lorsqu'on mêle ces gaz dans la proportion de 20,93 d'oxygène et de 79,07 d'azote, on devrait observer les réactions

qui accompagnent les combinaisons, c'est-à-dire un dégagement de chaleur, d'électricité, ou une variation dans le volume des gaz. Or aucun instrument, quelque sensible qu'il soit, n'a encore permis de constater une émission de chaleur ou une contraction de volume dans le mélange d'azote et d'oxygène.

La preuve la plus convaincante que l'air est un mélange est donnée par la composition de l'air dissous dans l'eau. En effet, quand on introduit de l'air dans l'eau, l'oxygène et l'azote se dissolvent dans la proportion de leur solubilité respective par rapport à l'eau. Ainsi, comme l'oxygène est plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air ordinaire. Si l'air était une combinaison, il changerait de composition dans l'eau. Au contraire, étant un mélange d'oxygène et d'azote, il est naturel qu'il se dissolve suivant les coefficients de solubilité de ces deux gaz.

Dulong a démontré que le pouvoir réfringent de l'air est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'oxygène et de l'azote, ce qui ne serait pas si l'air était une combinaison ; car on sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que la somme des pouvoirs réfringents de leurs éléments.

104. **Changement de composition de l'air.** — Il y a plusieurs causes qui tendent à modifier la composition de l'air, savoir : la combustion, la respiration des animaux, la décomposition des matières organiques, les fermentations ; mais on peut dire que ces causes n'agissent que d'une façon peu appréciable sur la composition de l'air. D'abord, la masse d'air qui entoure la terre est trop considérable pour que des changements puissent se faire sentir dans un temps limité ; en outre, la végétation tend toujours à décomposer l'acide carbonique qui se forme, le carbone se porte plus particulièrement sur les plantes, et l'oxygène redevient libre. Autrefois Priestley, Aimé, Th. de Saussure, ont prouvé que, sous l'influence de la lumière solaire, les parties vertes des plantes décomposent l'acide carbonique qui se forme continuellement dans l'air. Il se fait un échange perpétuel qui équilibre toujours les rapports existants entre l'azote et l'oxygène de l'air. On peut donc affirmer que la composition de l'air dans l'état normal ne peut pas changer sensiblement.

105. **Propriétés physiques de l'air.** — Les propriétés de l'air sont connues de tout le monde. C'est un gaz permanent, transparent et incolore sous une masse limitée. Il pèse 770 fois moins que l'eau sous le même volume et dans les mêmes conditions de température et de pression. Un litre d'air sec, pris à 0° et à la pression $0^m,76$, pèse 1 gr. 3. L'air sec conduit mal la cha-

leur et l'électricité ; il est peu soluble dans l'eau ; à 10°, 100 litres d'eau dissolvent environ 2 lit. 8 d'air ; mais l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air ordinaire : il contient à peu près 33 pour cent d'oxygène.

106. **Propriétés chimiques de l'air.** — Les propriétés chimiques de l'air se confondent avec celles de l'oxygène ; mais elles sont moins caractéristiques. Comme ce gaz, il entretient la combustion, sert à la respiration, à l'oxydation des métaux et des autres corps de la nature.

107. **Usages de l'air.** — L'air est employé, en industrie, comme moyen mécanique : par exemple, pour faire pénétrer dans le bois des solutions antiseptiques propres à sa conservation. On s'en sert dans la métallurgie et dans les foyers ordinaires pour activer la combustion ; en teinture, il est utilisé tantôt pour former des couleurs et tantôt pour les détruire. L'air joue un rôle non moins important dans l'altération des roches, soit en les modifiant par son oxygène, soit en abandonnant son acide carbonique aux eaux qui en rongent les dépôts. Lorsqu'il est en mouvement, il produit les vents, qui soulèvent, dans certaines contrées, des masses de sable considérables et les accumulent sur d'autres points, en formant ce qu'on appelle des *dunes*. Mais quand l'air circule dans un espace limité, il peut subir des modifications fâcheuses. Ainsi la respiration des hommes et des animaux, les matières qui servent à l'éclairage et au chauffage, sont des causes incessantes d'altération. On peut se faire une idée des dangers qui résultent d'un air trop confiné, par les faits suivants : un homme brûle, par heure, 10 à 12 grammes de carbone sous forme d'acide carbonique. Dans l'espace de 24 heures, il fait de 335 à 345 litres de ce gaz. A cette cause d'altération il faut ajouter l'eau provenant de la respiration, qui se mêle à l'air. C'est par suite de ces changements qu'un homme qui a vécu pendant 24 heures dans le même air le rend irrespirable. L'éclairage est une autre cause d'altération. En effet, 1 kilogramme de bougie produit, en brûlant, 1500 litres d'acide carbonique. On a calculé que cette quantité de matière combustible peut introduire jusqu'à 4 pour cent d'acide carbonique dans l'air d'une chambre de 50 mètres cubes.

Pour respirer convenablement, il faut donc renouveler l'air.

108. **Nécessité du renouvellement de l'air.** — Le renouvellement de l'air est indispensable dans les lieux habités. Lorsqu'il s'agit d'habitations particulières, la ventilation se fait d'elle-même par les fenêtres et par les cheminées. Ces dernières, qui devraient être des appareils de chauffage régulier, n'utilisent

guère que les 2 dixièmes de la quantité de combustible qu'on y consomme, parce que le reste sert en réalité à établir une ventilation. Mais quand il est question de construire des salles de réunion, on ne doit pas compter sur la ventilation ordinaire, il faut à la fois ventiler et chauffer les locaux. L'expérience a démontré que de l'air qui contient au delà de 1 pour cent d'acide carbonique devient incommode ; néanmoins on peut y vivre pendant un certain temps, tandis qu'on ne vivrait pas dans un air renfermant 9 à 10 pour cent d'acide carbonique, principalement lorsque cet acide provient de la respiration. L'acide carbonique pur peut être supporté assez longtemps ; l'acide carbonique provenant de la combustion présente plus de danger, parce qu'il renferme toujours quelques millièmes d'oxyde de carbone.

Pour respirer commodément, il faut 8 à 10 mètres cubes d'air par individu et par heure dans les locaux ordinaires. Dans les salles de malades, 60 mètres cubes d'air sont nécessaires par lit et par heure pour un renouvellement complet.

Ordinairement, la ventilation se fait par des moyens mécaniques qui amènent l'air du dehors par insufflation ou par aspiration. Une condition essentielle, c'est de faire en sorte que l'air vicié s'échappe le plus près possible des personnes, et qu'au contraire la rentrée de l'air se produise le plus loin possible d'elles. Ces principes ont été appliqués avec succès au Conservatoire des arts et métiers, par M. Morin.

COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, forme deux composés remarquables : le *protoxyde d'hydrogène* ou l'*eau ordinaire*, et le *bioxyde d'hydrogène* ou l'*eau oxygénée*.

EAU (HO = 9)

109. **Historique.** — Les anciens ne connaissaient pas la composition de l'eau; ils regardaient ce liquide comme un des quatre éléments de la nature. Jusqu'à la fin du siècle dernier, cette croyance fut populaire. La découverte de la composition de l'eau a été faite simultanément par plusieurs physiciens et chimistes. Selon les uns, c'est Cavendish, physicien anglais, qui fit, en 1783, la première expérience sur la composition de l'eau ; selon d'autres, ce serait Watt, l'inventeur de la machine à vapeur. Mais la véritable nature de l'eau n'a été établie qu'en 1789, par Lavoisier, lorsqu'il montra qu'en brûlant de l'hydrogène au contact

de l'oxygène dans un ballon, il produisait de l'eau. Plus tard, les recherches exactes de Gay-Lussac et de beaucoup d'autres chimistes fixèrent le rapport de ses éléments.

On peut établir la composition de l'eau par deux méthodes, par l'*analyse* et par la *synthèse*. Par l'analyse on sépare les éléments de l'eau, et par la synthèse on les combine.

110. Analyse de l'eau. — On fait l'analyse de l'eau en décomposant l'eau par la pile ou par un métal.

1° *Décomposition par la pile.* On décompose l'eau par la pile, comme nous l'avons dit précédemment (page 22). Une allumette éuflammée, plongée dans l'éprouvette pleine d'hydrogène (fig. 41), s'éteint et enflamme le gaz avec une petite détonation ; plongée, au contraire, dans l'éprouvette pleine d'oxygène, l'allumette présentant encore quelques points en ignition, se rallume.

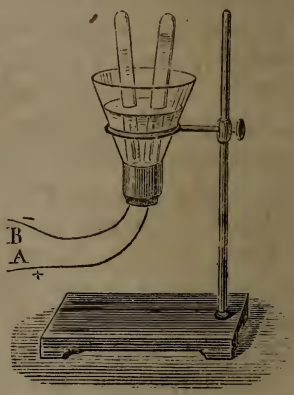

Fig. 41.

2° *Décomposition par un métal.* On peut décomposer l'eau par le potassium (fig. 42) ou le sodium, comme nous l'avons dit (page 23).

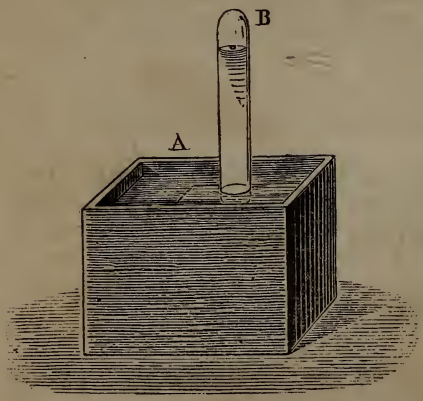

Fig. 42.

Par ces procédés on constate bien la présence des deux gaz ; mais il est difficile d'en fixer exactement les proportions.

On obtient une analyse plus précise de l'eau par le procédé de Lavoisier. Pour cela, on chauffe dans un ballon ou une cornue de verre A un poids connu d'eau, et on en fait passer la vapeur dans un tube de porcelaine, sur des fils de fer chauffés au rouge (fig. 43). Une décomposition a lieu, l'oxygène de l'eau qui passe sur le fer s'unit au métal, et l'hydrogène se dégage ; on le recueille sous une éprouvette C, sur la cuve à eau ou sur la cuve à mercure. On mesure le volume d'hydrogène, et on pèse, avant et après l'expérience, le tube contenant les fils de fer. La différence des deux pesées donne le poids de l'oxygène absorbé. Pour avoir le poids de l'hydrogène, il suffit de multiplier son volume par sa densité, en tenant compte de la température et

de la pression. On détermine également le poids de l'eau qui reste, pour savoir le poids de l'eau décomposée.

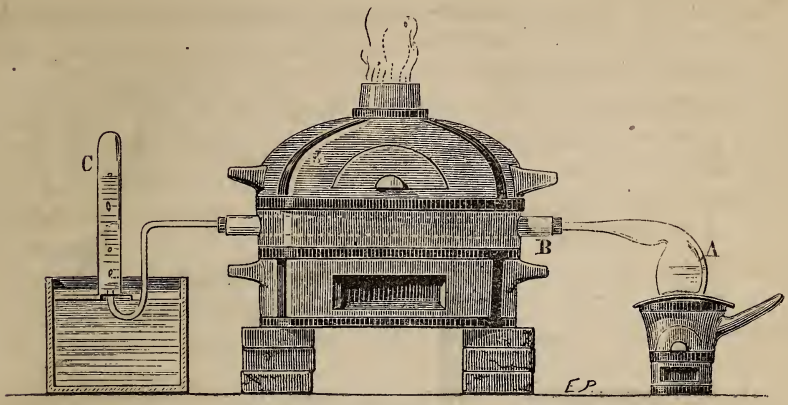

Fig. 43.

111. Synthèse de l'eau. — On fait la synthèse de l'eau par plusieurs procédés : en combinant les deux éléments par l'étincelle électrique; en brûlant de l'hydrogène; en faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

1° *Etincelle électrique.* Sous un eudiomètre, sur la cuve à mercure, on fait passer, par exemple, 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène (fig. 44). Ensuite, à l'aide d'un électrophore ou d'une bouteille de Leyde, on touche le bouton A. La combinaison a lieu aussitôt, avec dégagement de chaleur et de lumière; il se forme des gouttelettes d'eau sur les parois intérieures de l'eudiomètre, et le mercure monte dans le tube. Il reste dans l'eudiomètre un volume d'oxygène qu'on peut absorber en introduisant sous l'éprouvette un bâton de phosphore.

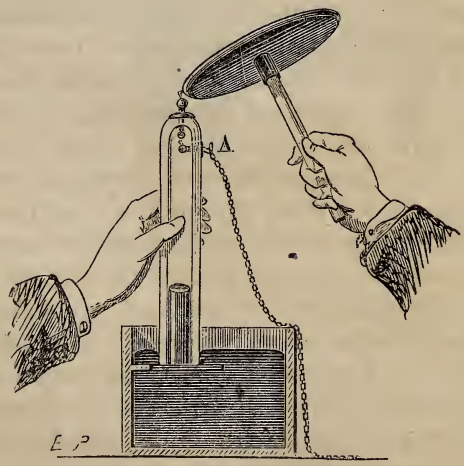

Fig. 44.

Cette expérience démontre que les deux gaz se sont combinés dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène pour 1 d'oxygène. Si

l'on mettait 2 volumes d'hydrogène et 1 d'oxygène, il n'y aurait pas de résidu.

2° *Combustion de l'hydrogène.* On fait de l'eau par la combustion de l'hydrogène de la manière suivante : dans un flacon (fig. 45),

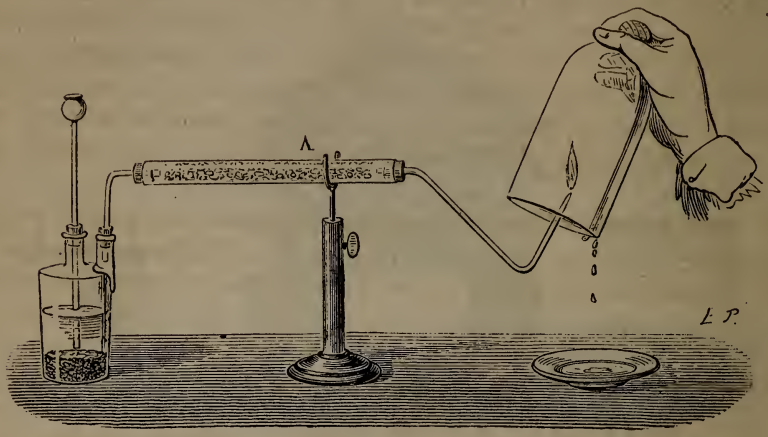

Fig. 45.

on prépare de l'hydrogène en y mettant de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique ; on fait passer le gaz dans un tube A rempli de chlorure de calcium, afin de le dessécher. Lorsqu'on a laissé dégager l'hydrogène en quantité suffisante pour qu'il n'y ait plus d'air mélangé, on enflamme le jet. Une cloche placée sur cette flamme la refroidit assez pour condenser la vapeur d'eau. Au bout d'un certain temps, on aperçoit sur les parois des gouttelettes dont le nombre augmente à mesure que la combustion continue.

112. Composition de l'eau en poids. — Berzélius et Dulong ont été les deux premiers à employer ce procédé, qui consiste à faire passer un courant d'hydrogène sec et pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre chauffé au rouge.

L'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'eau qu'on recueille dans un ballon ou dans un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On pèse l'eau produite, et on retranche de ce poids celui de l'oxygène provenant de l'oxyde de cuivre décomposé ; la différence indique le poids de l'hydrogène.

En suivant cette méthode, Berzélius et Dulong ont trouvé que sur 100 grammes d'eau il y avait 88 gr. 91 d'oxygène et 11 gr. 09 d'hydrogène.

113. Perfectionnement du procédé de Berzélius et Dulong par M. Dumas. — Il y a vingt ans environ, M. Dumas,

pour déterminer avec plus d'exactitude la composition de l'eau par le procédé de Berzélius et Dulong, s'est attaché à purifier complétement l'hydrogène et à faire, dans chaque expérience, une quantité d'eau représentée par 50 à 60 grammes.

L'hydrogène que l'on obtient en décomposant l'eau par le zinc et l'acide sulfurique peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène carboné, de l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène arsénié. Pour avoir de l'hydrogène pur, il faut d'abord s'assurer de la pureté de l'acide sulfurique et de celle du zinc ordinaire, qui peut contenir du charbon, du soufre, de l'arsenic.

Afin d'éviter toute cause d'erreur, M. Dumas fait passer le gaz hydrogène dans une série de tubes en U, à l'effet de retenir les corps étrangers (fig 46). On dispose l'appareil de la manière

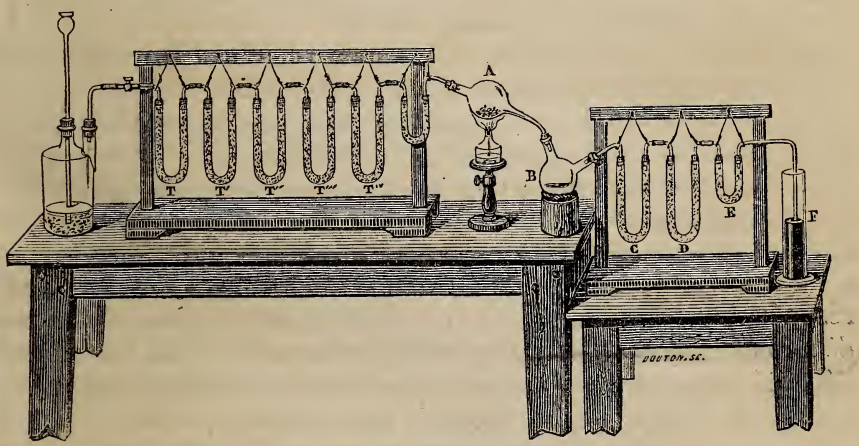

Fig. 46.

suivante : à la suite du flacon à hydrogène on adapte une série de tubes purificateurs.

Dans les tubes T, T' on introduit des fragments de verre humectés de potasse caustique, pour absorber l'hydrogène carboné ; dans le tube T'' se trouve de l'acétate de plomb mélangé avec de la pierre ponce, pour arrêter l'acide sulfhydrique ; dans le tube T''' on met du sulfate d'argent ou du bichlorure de mercure, pour enlever l'hydrogène arsénié ; enfin, dans le tube T^{iv} on place de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, pour absorber les vapeurs d'eau qui peuvent être entraînées. A la suite de ces tubes on en ajoute un plus petit, appelé *tube témoin*, dans lequel on met de l'acide phosphorique anhydre, pour retenir les dernières traces de vapeur d'eau. Un ballon A, dans lequel on

a introduit de l'oxyde de cuivre, communique avec un ballon B et des tubes C, D, E dessiccateurs; l'éprouvette F, dans laquelle plonge l'extrémité du tube contenant du mercure, sert à empêcher l'air extérieur de pénétrer dans le système de tubes en U et à faire voir si l'hydrogène se dégage.

A l'aide d'une lampe à alcool on chauffe en A de l'oxyde de cuivre noir bien desséché et pesé à l'avance, en même temps on fait arriver dessus le courant d'hydrogène sec; il se forme de l'eau qui se condense en B. La vapeur d'eau entraînée par le gaz hydrogène est absorbée dans le système de tubes C, D, E, qui contiennent de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On pèse avant et après l'expérience le ballon B et le système de tubes C, D, E, pour connaître, par la différence de poids, la quantité de vapeur d'eau formée. Sachant le poids de l'eau formée et celui de l'oxyde de cuivre réduit, on peut déterminer les quantités d'hydrogène et d'oxygène qui se sont combinées.

D'après les expériences de M. Dumas, 100 d'eau en poids sont composés de 88,89 d'oxygène et de 11,11 d'hydrogène.

114. **Détermination des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène, et par suite de l'équivalent de l'eau.** — Les nombres précédents étant connus, on peut établir les équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène, et par suite l'équivalent de l'eau. Il y a quelques années, on comparait tous les équivalents avec celui de l'oxygène représenté par 100. Dans cette hypothèse, pour résoudre le problème suivant : *étant donnés* 100 *grammes d'oxygène, dire combien il faut d'hydrogène pour former de l'eau*, on établit l'égalité suivante :

$$\frac{88,89}{11,11} = \frac{100}{x};$$

ce qui veut dire : si 88,89 d'oxygène sont représentés par 100, par quoi 11,11 d'hydrogène seront-ils représentés? En appelant x la quantité d'hydrogène cherchée, on trouve $x = 12,50$, c'est-à-dire que l'équivalent de l'hydrogène est 12,50.

L'équivalent de l'eau étant la somme des équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène, sera représenté par 112,50.

Lorsqu'on prend, comme aujourd'hui, l'équivalent de l'hydrogène pour unité, on établit l'égalité suivante pour avoir l'équivalent de l'oxygène :

$$\frac{11,11}{1} = \frac{88,89}{y};$$

en appelant y la quantité d'oxygène cherchée; d'où $y = 8$.

Les nombres 1 et 8 sont les équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène ; par suite, l'équivalent de l'eau est 9, et la formule de l'eau HO.

115. **Formule atomique de l'eau.** — On admet que les gaz simples sous le même volume contiennent le même nombre d'atomes. Partant de cette hypothèse, comme un volume d'oxygène se combine exactement avec deux volumes d'hydrogène pour former deux volumes de vapeur d'eau, on en conclut que l'eau est formée de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes d'hydrogène. La formule de l'eau en atomes est donc H^2O, tandis qu'en équivalent la formule est HO.

116. **Composition de l'eau déterminée par les densités.** — On peut déterminer la composition de l'eau à l'aide des densités de l'oxygène et de l'hydrogène. En effet, la densité de la vapeur d'eau est représentée par 0,622, la densité de l'oxygène étant 1,1056. Si à ce nombre on ajoute 2 fois la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,0692 $\times$ 2 ou 0,1384, on trouve pour total 1,2440, nombre dont la moitié, 0,622, est identique avec celui qui représente la densité de la vapeur d'eau. On en conclut que 1 volume de vapeur d'eau représente 1 volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, ou en doublant les résultats : 2 volumes de vapeur d'eau représentent 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène.

117. **Propriétés physiques de l'eau.** — L'eau existe dans la nature sous trois états : à l'état *solide*, à l'état *liquide* et à l'état *gazeux*.

1° *Etat solide.* L'eau devient solide dans les grands froids de l'hiver ; elle cristallise alors sous forme d'aiguilles prismatiques allongées qui s'enchevêtrent les unes dans les autres et donnent lieu à des masses continues, transparentes, comme on peut le remarquer dans les cristallisations qui naissent sur les carreaux de vitre. Si l'on introduit dans un appartement maintenu à la température ordinaire, un vase rempli de glace ou de neige, la glace entre bientôt en fusion, et une fois la fusion commencée, un thermomètre plongé dans la glace marque toujours la même température jusqu'à ce que toute la masse soit fondue. C'est cette température que l'on a adoptée pour le zéro du thermomètre centigrade. Mais l'eau peut être refroidie au-dessous de zéro sans prendre l'état solide. Ainsi, quand on abandonne de l'eau dans un vase à l'abri de toute secousse, elle peut rester sous forme liquide jusqu'à — 12° environ ; toutefois, dès qu'on l'agite ou qu'on lui fait subir un ébranlement moléculaire en y plongeant un corps étranger quelconque, elle se prend en glace.

Lorsque l'eau se congèle, elle augmente de volume, de sorte

que la densité de l'eau liquide est plus grande que celle de l'eau solide; la densité de l'eau à la température de 4° étant prise pour unité, la densité de la glace est 0,94. L'accroissement de volume de la glace explique sa résistance contre les parois des vases dans lesquels elle se forme. Lorsque de l'eau est renfermée dans un tuyau de plomb ou dans un canon de fusil hermétiquement bouché, si l'on plonge ces tubes dans de la glace, au bout de peu de temps ils crèvent par suite de l'augmentation de volume du liquide. Des pierres très-résistantes, mais poreuses, se brisent souvent en hiver, dès que l'eau interposée dans les pores vient à geler.

2° *Etat liquide.* L'eau, à l'état liquide, paraît incolore sous une petite masse; mais sous une grande épaisseur, elle prend la couleur d'un bleu clair légèrement verdâtre, comme les eaux des lacs et de la mer. A l'état de pureté, l'eau n'a ni odeur ni saveur; si elle présente une saveur fade, c'est probablement parce que l'on ne peut pas goûter une eau réellement pure. L'eau est le dissolvant par excellence de la plupart des corps de la nature.

En général, un dissolvant dissout d'autant mieux les substances qu'elles ont plus d'analogie avec lui; c'est pourquoi plus un corps est riche en oxygène, plus il est soluble dans l'eau. Par exemple, le fer ne se dissout pas dans l'eau; mais l'azotate de sesquioxyde de fer, qui renferme beaucoup d'oxygène, se dissout parfaitement dans ce liquide.

L'eau, à l'état liquide, offre une anomalie. Tous les corps se dilatent lorsqu'on élève leur température, mais l'eau présente une exception lorsqu'elle passe de 0° à 4°; entre ces deux limites, loin de se dilater, elle se contracte, et vers 4° elle atteint un minimum de volume, et, par conséquent, un maximum de densité. Au-dessus de 4° jusqu'à 100°, elle se dilate d'une manière continue.

3° *Etat gazeux.* L'eau entre en vapeur à toutes les températures; il suffit que la pression de l'air diminue ou que la température augmente pour que de la vapeur d'eau se produise. Portée à 100°, sous la pression 0m,760, l'eau entre en ébullition, elle passe à l'état de vapeur et prend un volume 1700 fois plus grand. Cependant on peut retarder l'ébullition de l'eau sous certaines conditions. Par exemple, si l'on chauffe ce liquide dans un vase de verre, l'eau n'entrera en ébullition qu'à 102°, 103°; mais un corps quelconque, un fil de platine introduit dans la masse, en détermine plus rapidement l'ébullition. L'eau qui n'est pas aérée peut atteindre 106°, 108° et même plus, avant de bouillir, et alors il se fait des soubresauts. C'est pour éviter ces saccades qu'on introduit toujours de l'eau aérée dans les chaudières à vapeur.

Les industriels retardent souvent, par la pression, l'ébullition de l'eau afin de porter celle-ci à une température plus élevée; de cette manière ils peuvent dissoudre des substances qui, comme la gélatine, ne se dissolvent pas convenablement dans de l'eau chauffée à 100°, sous la pression ordinaire.

L'eau n'entre en ébullition qu'autant qu'elle touche les parois du vase dans lequel elle est renfermée. Pour le démontrer, si l'on chauffe au rouge blanc une capsule de platine, et si, dans cet état, l'on verse dessus quelques gouttes d'eau, le liquide se divise sous forme globulaire sans bouillir; mais si l'on fait refroidir la capsule, l'eau entre alors brusquement en ébullition. M. Boutigny (d'Evreux) a fait de nombreuses expériences sur ce phénomène; il a remarqué qu'à partir de 171°, l'eau versée sur une plaque rouge ne touche plus la surface; elle prend la forme sphéroïdale. Dans les chaudières à vapeur, l'état sphéroïdal est une cause d'explosion. Qu'une chaudière soit rouge en un endroit, l'eau n'en touchera plus la paroi. Si, par une cause quelconque, le métal vient alors à se refroidir, le liquide entrera subitement en vapeur, et si la chaudière n'est pas capable de résister à la pression de la vapeur, elle fera explosion.

On démontre qu'il n'y a pas de contact entre le liquide et le vase chauffé au rouge de la manière suivante : on chauffe au rouge blanc une capsule de cuivre, par exemple, percée en son centre d'un petit trou; on verse ensuite, à l'aide d'une pipette, quelques gouttes d'eau sur la plaque; le liquide ne s'échappe pas par l'ouverture tant que le métal est rouge, tandis qu'il en est tout autrement avant de le chauffer. Avec l'acide sulfureux liquide on fait l'expérience suivante : dans la moufle d'un fourneau à réverbère, on chauffe au rouge blanc une petite capsule de platine, puis on y introduit quelques gouttes d'acide sulfureux liquide et quelques gouttes d'eau, un refroidissement subit a lieu, de la glace se produit. On explique ainsi la réaction : l'acide sulfureux, qui tend à reprendre son état gazeux, absorbe de la chaleur à tous les corps qu'il touche, et par suite à l'eau elle-même, qu'il refroidit jusqu'à la congélation.

Cette expérience explique pourquoi on peut plonger la main dans un bain de plomb fondu sans éprouver de brûlure. Cependant, pour réussir, il faut chauffer au rouge le vase avant d'y faire fondre le métal. Lorsqu'on introduit le bras dans le métal en fusion, l'eau à la surface de la peau se constitue à l'état sphéroïdal et produit une espèce de gaîne qui préserve la peau du contact de la matière en fusion.

118. **Propriétés chimiques de l'eau.** — L'eau peut être con-

sidérée comme un corps neutre, parce qu'elle n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol ou sur les réactifs colorés. Elle se décompose en ses éléments sous l'action de la chaleur de fusion du platine. Par exemple, quand on coule lentement ce métal dans un vase de fonte contenant de l'eau, il se fait un dégagement de bulles d'hydrogène et d'oxygène composant un mélange détonant.

Un fragment de platine porté au rouge et plongé ensuite dans l'eau, la décompose et retient le gaz hydrogène au contact du métal.

1° *Action des métalloïdes.* Certains métalloïdes sont sans action sur l'eau : par exemple, l'hydrogène, l'azote, n'agissent pas chimiquement sur l'eau ; d'autres métalloïdes, au contraire, dans des conditions convenables, la décomposent en s'emparant tantôt de son oxygène et tantôt de son hydrogène. Ainsi le carbone, le bore, portés à une haute température, se combinent avec l'oxygène de l'eau ; tandis que le chlore, le brome, l'iode, le fluor, s'unissent à l'hydrogène.

2° *Action des métaux.* La plupart des métaux décomposent l'eau, tantôt à froid et tantôt à une température plus ou moins élevée ; ils s'emparent de l'oxygène et mettent en liberté l'hydrogène.

Une classification chimique des corps simples a été fondée autrefois, par Thénard, sur la décomposition de l'eau par les métaux.

Les métaux précieux, comme l'argent, l'or, le platine, le palladium, le rhodium, n'agissent jamais sur l'eau en s'emparant de l'oxygène.

119. Rôle de l'eau comme acide et comme base. — L'eau se combine en proportion définie avec les bases et avec les acides ; elle forme alors des composés qui ont reçu le nom d'*hydrates.* On regarde ces combinaisons comme des sels dans lesquels l'eau joue tantôt le rôle d'acide et tantôt celui de base. Quand l'eau fait fonction d'acide, elle peut être éliminée par un acide ; dans cette hypothèse, l'hydrogène est considéré comme un métalloïde ; c'est ce qui a fait dire que l'hydrogène était sur la limite des métalloïdes et des métaux. Lorsque l'eau est combinée avec les acides, elle joue le rôle de base ; mais quand elle se comporte comme une base, l'hydrogène est regardé comme un métal, l'eau peut être alors éliminée par une base.

L'eau joue encore quelquefois le rôle de sel ; par suite, on peut la remplacer par un sel. Ainsi, quand on mêle une dissolution de sulfate de cuivre ($CuO,SO^3,5HO$) avec du sulfate de potasse (KO,SO^3), on obtient un composé dans lequel un équivalent d'eau est éliminé et remplacé par le sel de potasse.

On peut prouver que l'eau joue le rôle de base de la manière suivante : on fait bouillir de l'eau avec de l'acide phosphorique anhydre; par l'analyse, on voit, après l'expérience, que l'acide phosphorique a pris trois équivalents d'eau. Si l'on mettait cet acide en contact avec une base en quantité suffisante, trois équivalents de cette base remplaceraient les trois équivalents d'eau. Ainsi, lorsqu'on verse une dissolution de carbonate de soude sur de l'acide phosphorique hydraté, on obtient un phosphate de soude représenté par la formule $3NaO,PhO^5$. Toute l'eau est éliminée.

Pour montrer que l'eau joue le rôle d'acide, on verse un peu d'eau sur un fragment de baryte caustique ou de chaux; une combinaison a lieu avec énergie, quelquefois avec combustion et incandescence. La baryte absorbe dans cette expérience jusqu'à cinq équivalents d'eau; si l'on chauffe au rouge cette baryte, elle conserve toujours un équivalent d'eau. La potasse caustique, la soude caustique conservent toujours un équivalent d'eau qui ne peut être éliminé que par un acide. Si l'on fait passer sous une éprouvette contenant un morceau de baryte, un courant d'acide carbonique, au bout de peu de temps l'acide carbonique prend la place de l'eau, qui ruisselle le long du tube.

120. Action dissolvante de l'eau. — L'eau est le dissolvant principal de la nature; non-seulement elle dissout un grand nombre de substances solides et liquides, mais elle dissout également les gaz.

En général, les matières solides et liquides se dissolvent en proportions d'autant plus grandes que la température est plus élevée; au contraire, un gaz se dissout d'autant mieux dans l'eau que la température est plus basse et que la pression exercée sur la dissolution par la partie du gaz non dissoute est plus considérable.

Cependant l'eau ne dissout pas les corps de la même manière. Il en est qui exigent une quantité d'eau telle, qu'on est forcé de les regarder comme insolubles; d'autres se dissolvent en toute proportion; quelques-uns, comme l'azotate de bismuth, sont solubles dans une petite quantité d'eau et se précipitent en se décomposant, lorsqu'on augmente le dissolvant.

Outre la propriété dissolvante, l'eau jouit encore de celle de permettre à certains corps de cheminer dans son sein plus vite que d'autres; c'est à ce phénomène qu'on a donné le nom de *diffusion*.

121. Dialyse. — M. Graham a fondé une méthode d'analyse et de séparation des corps sur cette propriété et sur celle que possède le parchemin sulfurique et le caoutchouc, de laisser passer plus rapidement les matières cristallisables. Qu'on verse sur un tamis dont la membrane est en *papier parchemin sulfu-*

rique, un liquide chargé de matières cristallisables et de matières incristallisables, comme un mélange d'acide picrique et de teinture de tournesol, ou un mélange de sucre cristallisable et de sucre non cristallisable tel que la mélasse; si l'on fixe le tamis sur l'eau, l'acide picrique, le sucre cristallisable passeront à travers la membrane, mais le tournesol rouge, la mélasse, resteront sur le tamis. En général, les corps qui peuvent cristalliser traversent la membrane assez rapidement, tandis que les corps non cristallisables, comme le tournesol, la colle, etc., ne passent que lentement et très-difficilement. Cette méthode s'applique également à la séparation des gaz.

122. **Solubilité des gaz.** — L'eau ordinaire dissout les gaz que l'air contient en plus ou moins grande proportion selon la température. Pour démontrer qu'il y a de l'air dans l'eau, on fait l'expérience suivante (fig. 47) : on remplit *complétement* d'eau un ballon de verre, puis on le met en communication à l'aide d'un tube recourbé *également plein d'eau,* avec une éprouvette remplie d'eau placée sur la cuve à eau; on chauffe le ballon jusqu'à l'ébullition; vers 45°, les bulles d'air se dégagent et montent sous l'éprouvette. 100 volumes d'eau donnent environ 3,2 volumes d'air. L'air dissous dans l'eau n'a pas la même composition que l'air ordinaire; il contient 33 pour cent en volume d'oxygène, tandis que l'air ordinaire n'en renferme que 21.

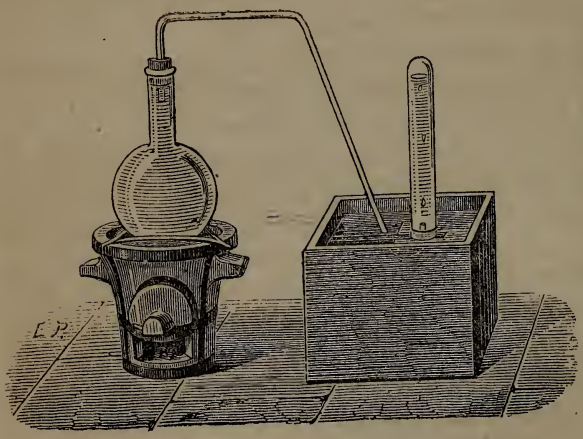

Fig. 47.

123. **Sels en dissolution dans l'eau.** — Les sels en dissolution dans l'eau ne sont pas toujours les mêmes. Il en est cependant qui se trouvent dans presque toutes les eaux. Ainsi le carbonate de chaux, le sulfate de chaux, le chlorure de sodium (sel de cuisine), se rencontrent dans la plupart des localités. Les autres sels varient selon les terrains. Il faut remarquer que le carbonate de chaux n'existe jamais en dissolution dans l'eau qu'à l'état de bicarbonate de chaux; le carbonate neutre de chaux étant insoluble dans l'eau.

124. **Caractères des principaux sels en dissolution dans l'eau.** — On reconnaît qu'il y a de l'acide carbonique ou un carbonate en dissolution dans de l'eau, en y ajoutant un peu d'eau de chaux et en agitant le mélange ; s'il se fait un précipité, c'est que l'eau contient de l'acide carbonique, qui, au contact de la chaux, forme du carbonate neutre de chaux insoluble.

Pour voir si dans de l'eau il y a du sulfate de chaux ou de l'acide sulfurique, on ajoute une dissolution d'azotate de baryte ou de chlorure de baryum ; s'il se fait un précipité, c'est que l'eau contient de l'acide sulfurique ou un sulfate.

On constate la présence de la chaux dans de l'eau en y versant une dissolution d'acide oxalique ou mieux d'oxalate d'ammoniaque ; s'il y a de la chaux, il se produit un précipité d'oxalate de chaux insoluble.

Quand on verse dans de l'eau quelques gouttes d'une dissolution d'azotate d'argent, s'il se forme un précipité insoluble dans un excès du réactif, mais soluble dans de l'ammoniaque, c'est qu'il existe un ou plusieurs chlorures dans l'eau.

125. **Purification de l'eau.** — L'eau de la nature n'est jamais pure ; il suffit de faire évaporer dans une petite capsule l'eau la plus limpide pour constater la présence d'un résidu. L'eau de pluie serait la plus pure ; mais comme elle traverse l'air et qu'elle tombe ordinairement sur les toits ou sur une surface quelconque avant qu'on puisse la recueillir, il s'ensuit qu'elle contient toujours quelques corps étrangers. On purifie l'eau par la distillation.

126. **Distillation.** — La distillation consiste à faire entrer l'eau en vapeur et à recueillir cette dernière lorsqu'elle est condensée. On peut distiller l'eau de plusieurs manières : sur une grande échelle, on distille l'eau à l'aide d'un appareil appelé *alambic.*

Un alambic se compose d'une chaudière en cuivre A (fig. 48) nommée *cucurbite.* Au-dessus de cette chaudière se trouve un dôme B appelé *chapiteau,* lequel communique, à l'aide d'une allonge CD, avec un serpentin qui passe à travers une cuve pleine d'eau froide servant à condenser la vapeur. L'eau nécessaire au refroidissement arrive par un entonnoir dans un tube qui vient la déverser au fond du condenseur, l'excédant sort par un autre tube R et se rend dans un vase. La vapeur d'eau condensée coule dans un récipient M.

Pour distiller l'eau avec cet appareil, on introduit le liquide par une ouverture T, et on le porte à l'ébullition.

Pour le succès de l'opération, il faut que le tube C situé entre la chaudière et le serpentin soit incliné vers la chaudière afin que les parcelles d'eau projetées ou entraînées reviennent dans la

chaudière. L'eau qui sert de réfrigérant finit par s'échauffer; pour

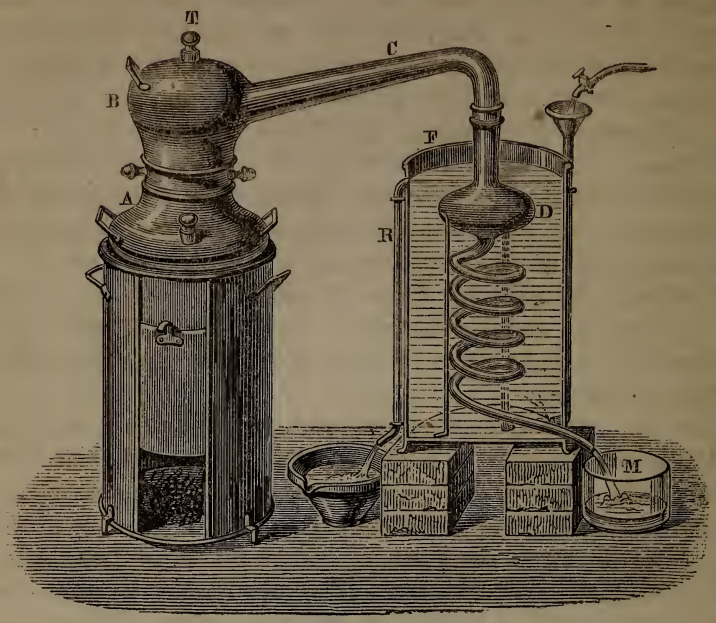

Fig. 48.

économiser du calorique, on peut s'en servir afin d'alimenter la chaudière.

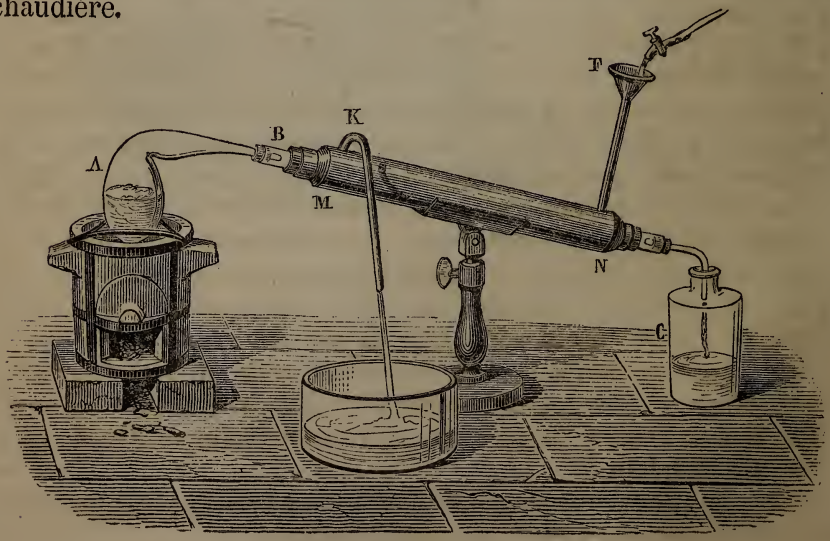

Fig. 49.

Dans les laboratoires, on emploie souvent, pour distiller l'eau et même certains liquides, un appareil qui se compose d'une cornue

A ou d'un ballon (fig. 49), dans lequel on met le liquide à distiller, d'un tube B et d'un récipient C, qui peut varier de forme.

Pour refroidir la vapeur d'eau, on entoure le tube B d'un cylindre de métal qui sert de réfrigérant; de l'eau arrive continuellement en F et sort en K, après avoir traversé le tube MN.

127. **Causes d'impureté de l'eau.** — Quand on distille de l'eau dans un alambic de cuivre ou de verre, il faut toujours en rejeter les premières portions; de même il ne faut jamais prendre les dernières, parce que l'eau peut contenir des matières volatiles qui s'échappent tantôt au commencement, tantôt à la fin de la distillation. Certaines eaux contiennent du chlorure de magnésium qui peut se déposer sur les parois de l'alambic à mesure que l'eau s'évapore : ce chlorure, en se décomposant, donnerait naissance à de l'acide chlorhydrique, qui se rend alors dans le récipient. On prévient cet inconvénient en mettant un petit morceau de potasse caustique dans l'alambic. Il se fait ainsi du chlorure de potassium et de la magnésie, qui ne nuisent en rien à la distillation. Il se trouve quelquefois de l'ammoniaque dans l'eau distillée, parce que l'eau ordinaire contient souvent des matières organiques qui donnent lieu à un dégagement d'ammoniaque. On a constaté par l'expérience que cet alcali est mis en liberté avec le premier dixième de l'eau distillée. Un morceau de papier rouge de tournesol, plongé dans la vapeur d'eau qui distille, devient bleu s'il y a de l'ammoniaque.

Il serait imprudent de distiller longtemps de l'eau dans une cornue de verre, parce que le verre peut finir par se dissoudre en petite quantité, et par suite, l'eau se trouverait altérée. Une cause d'impureté provenant des alambics ordinaires mérite une attention sérieuse. Comme l'étain coûte assez cher, tandis que le plomb est à bas prix, on fait presque toujours entrer dans le serpentin un peu de plomb à l'état de soudure; le plomb, en se détachant, peut rendre l'eau impure. On constate qu'il y a dans l'eau du plomb en dissolution, en y ajoutant de l'hydrogène sulfuré; si l'eau prend une teinte brune, elle renferme du plomb.

128. **Caractères de l'eau distillée.** — Une eau bien distillée doit être neutre aux réactifs colorés, c'est-à-dire qu'elle ne doit ni rougir ni bleuir la teinture de tournesol. Elle ne verdit ni ne rougit le sirop de violette. L'eau de chaux ne la trouble pas; une goutte ou deux d'une dissolution d'azotate d'argent ne produit aucun effet sur elle.

On ne doit pas conserver longtemps de l'eau distillée dans un flacon de verre sans constater sa pureté, parce qu'elle peut absorber de l'ammoniaque à l'air et parce que le verre peut s'altérer.

129. **Purification de l'eau pour l'industrie.** — Dans les opérations de teinture, comme dans une foule de préparations chimiques, on ne peut se servir de l'eau ordinaire sans la purifier. Lorsqu'une eau contient du carbonate de chaux en dissolution, un moyen de s'en débarrasser, c'est de la faire bouillir; on peut aussi y ajouter un peu d'alcali ou de chaux, on transforme ainsi le bicarbonate en carbonate neutre de chaux insoluble.

Les incrustations des chaudières à vapeur sont dues tantôt au carbonate de chaux et tantôt au sulfate; on évite les incrustations en faisant bouillir l'eau avec un peu de carbonate de soude ou de sel ammoniac; quelquefois on met dans la chaudière des matières propres à empâter le précipité, comme du son, des rognures de bois, de cuir, des pelures de pomme de terre. On purifie aussi l'eau en y ajoutant un peu d'alun ; 6 décigrammes d'alun par litre d'eau suffisent; mais l'alun rend l'eau dure. Quand une eau est très-calcaire, on y verse quelquefois une petite quantité d'acide sulfurique. Il n'y a pas d'économie à employer l'acide oxalique. Les silicates de potasse et de soude peuvent servir à enlever la chaux et la magnésie. Le sumac rend aussi la chaux insoluble; on en fait usage en petite quantité, lorsqu'on est obligé de teindre un tissu dans un bain de garance avec une eau calcaire. Les laveurs de laine corrigent l'eau calcaire avec de la potasse ou de la soude caustique. On peut toujours se servir d'une eau dure en y ajoutant 2 à 3 pour cent de cristaux de soude et en tirant l'eau à clair. Les cuisinières savent bien qu'en mettant des cendres dans l'eau, elles la rendent propre à la cuisson des légumes ou au blanchissage. Les cendres remplacent le sous-carbonate de potasse ou de soude, qui décompose les sels terreux.

Un des procédés les plus simples pour purifier l'eau mécaniquement est le procédé en usage dans l'économie domestique ; il consiste à faire passer l'eau à travers des pierres perméables. Mais ce procédé ne peut servir dans les arts, parce que les pores de ces pierres étant bouchées très-rapidement, il faut nettoyer souvent le filtre pour lui rendre la perméabilité. M. Chanteran, au Collége de France, filtre depuis plusieurs années avec succès l'eau de la Seine en la faisant passer sur des éponges. Celles-ci absorbent la matière terreuse, il suffit de les laver de temps en temps.

130. **Usages de l'eau.** — L'eau sert à la boisson, à la cuisson des aliments, au lavage et dans l'industrie. Une eau qui contient une certaine quantité d'acide carbonique peut être utilisée comme boisson, mais elle ne peut être employée au lavage, parce que l'eau de savon se décomposant au contact de l'acide carbonique, il en

résulte une perte réelle. L'acide sulfurique à l'état de sulfate de chaux n'est pas nuisible en petite quantité, mais il offre des inconvénients lorsqu'il est en contact avec des matières organiques; en effet, le sulfate se décompose en sulfure et par suite donne lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré. C'est ce qui explique la difficulté qu'ont les marins de faire de longues traversées sans renouveler l'eau contenue dans des tonneaux. Le plus grand empêchement à la circulation des voyageurs dans le centre de l'Afrique, c'est l'impossibilité de transporter de l'eau dans des outres. Le chlore à l'état de chlorure ne nuit pas dans l'eau; l'iode est utile, car les populations qui trouvent de l'iode dans les eaux qu'elles boivent ne subissent pas l'action du goître.

CLASSIFICATION DES EAUX

131. **Historique.** — On peut diviser les eaux en trois groupes, savoir : les *eaux douces*, les *eaux minérales* et les *eaux salées*.

Les *eaux douces* sont celles qui viennent des fleuves, des rivières, des sources, des citernes; elles ont une même origine, l'eau de pluie.

Les *eaux minérales* sont ainsi appelées parce qu'elles tiennent en dissolution des sels métalliques ou des gaz. Les *eaux salées* viennent de la mer ou de sources qui en dépendent.

132. **Eaux douces.** — Les eaux douces sont de différente nature. On leur donne le nom d'*eaux potables* lorsqu'elles sont bonnes pour la boisson, le savonnage, la cuisson des aliments et l'usage des chaudières à vapeur. Les meilleures eaux pour la boisson sont celles qui viennent des fleuves et des rivières.

Les *eaux dures* ou les *eaux crues* sont celles qui sont impropres à la cuisson des aliments ou au savonnage; on leur donne encore le nom d'*eaux séléniteuses* et d'*eaux carbonatées*, suivant qu'elles contiennent une plus grande quantité de sulfate de chaux comme les eaux des puits de Paris, ou du carbonate de chaux, dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

133. **Eaux minérales.** — Les eaux minérales sont employées comme agent thérapeutique, à cause des sels ou des gaz qu'elles tiennent en dissolution. On les distingue en *eaux chaudes* atteignant au moins la température de 25°, et en *eaux froides*.

Les *eaux chaudes* existent dans les terrains volcaniques ou proviennent de sources situées à une très-grande profondeur. En France, les eaux les plus chaudes ne dépassent pas 81°; on les rencontre dans le Cantal. En Islande, la température de l'eau thermale passe 100°.

On a classé arbitrairement les eaux minérales en eaux *salines*, eaux *acidules* ou *gazeuses*, eaux *alcalines*, eaux *sulfureuses* et eaux *ferrugineuses*. Cette classification n'est pas rigoureuse, parce qu'une eau peut être à la fois gazeuse et saline.

1° *Eaux salines*. Certaines eaux minérales doivent leur efficacité à la présence de matières actives. Il y a des eaux minérales qui contiennent en très-petite quantité de l'arsenic à l'état d'arséniate. D'autres renferment toujours en petite proportion des iodures et des bromures.

Les eaux minérales salines sont tantôt chaudes et tantôt froides. Ce qui les distingue, ce sont les sels qu'elles renferment. Ainsi, d'après les analyses faites par M. Péligot, les eaux de Bourbonne-les-Bains (Allier) contiennent jusqu'à 6 gr. 7 de chlorure de sodium par litre.

Les eaux de Bade en renferment 2 gr. 5; celles de Hombourg, 13 gr. 3. Quelquefois, les eaux salines sont chargées de sels de magnésie; elles sont dites alors *eaux purgatives*, comme l'eau de Sedlitz en Bohême, qui contient 33 gr. 5 de sulfate de magnésie par litre. Il est facile d'imiter cette eau; mais il en est d'autres dont la fabrication artificielle est presque impossible, soit à cause de la température, soit à cause des matières multiples qui s'y trouvent et qui échappent à l'analyse. Ainsi les eaux de Carlsbad, dont la température s'élève de 50° à 80°, sont salines et alcalines; elles contiennent par litre 6 décigr. 824 de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

2° *Eaux acidules ou gazeuses*. Les eaux gazeuses sont froides. L'eau de Seltz, dans le duché de Nassau, est la plus renommée; elle est gazeuse et alcaline, on y trouve du carbonate de soude et du chlorure de sodium. Cette eau est imitée artificiellement à Paris sur une vaste échelle. Il suffit pour cela de faire arriver dans de l'eau un courant d'acide carbonique sous une pression de deux atmosphères.

3° *Eaux alcalines*. Les eaux alcalines contiennent particulièrement du carbonate de soude. L'eau de Vichy (Allier) est la plus renommée, elle renferme du carbonate de soude à l'état de bicarbonate. Les sources, dans ce pays, laissent échapper de l'acide carbonique en quantité si considérable que l'on s'en sert pour faire le *bicarbonate de soude* ou *sel de Vichy*. Les eaux d'Aix sont alcalines, elles donnent par litre 4 gr. 4 de résidu; celles du mont Dore sont également alcalines et leur température est de 42°. Les eaux de Plombières (Vosges) sont alcalines; on y trouve du silicate de potasse qui est un sel alcalin. Par litre elles laissent 0 gr. 47 de résidu; leur température est de 70°.

4° *Eaux sulfureuses.* Les eaux sulfureuses sont les plus importantes de toutes les eaux minérales. On les divise en eaux sulfureuses *naturelles* et en eaux sulfureuses *accidentelles.* Les premières existent dans les terrains primitifs; elles sont chaudes et salines; on y trouve du sulfure de sodium, de la soude, de la silice à l'état de silicates alcalins. Ces eaux sont abondantes dans les Pyrénées : ainsi les eaux de Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne), de Baréges (Hautes-Pyrénées), de Cauterets (Hautes-Pyrénées), d'Olette (Corse), d'Amélie-les-Bains (Eure-et-Loir), etc., sont des eaux sulfureuses thermales. Elles offrent ce caractère particulier qu'on ne peut les fabriquer artificiellement. Elles sont douces au toucher. L'onctuosité qui les distingue provient d'une matière organisée en suspension dans l'eau. Par l'ébullition, elles donnent un résidu abondant; on y trouve 80 pour cent de silice et une matière organique azotée.

Les eaux sulfureuses accidentelles sont froides; elles renferment du sulfure de calcium, comme les eaux d'Enghien près Paris, d'Aix en Savoie. Ces eaux ne sont rien autre chose que des eaux ordinaires traversant des couches de sulfate de chaux avec le contact de matières organiques. En présence de ces matières organiques, le sulfate de chaux se transforme en sulfure de calcium, et l'oxygène disparaît. Les feuilles d'arbres, la vase des marais, au contact du plâtre, changent le sulfate de chaux en sulfure; c'est là l'origine des eaux sulfureuses accidentelles. A Paris surtout, l'eau de certains puits offre l'odeur des eaux d'Enghien; elle renferme des sulfures en dissolution. Aussi, à l'air, ces eaux dégagent de l'hydrogène sulfuré, qui précipite en noir les sels d'argent, de plomb et de cuivre. Les eaux sulfureuses abandonnées à l'air finissent par perdre leur odeur, parce que le sulfure absorbe de l'oxygène et se transforme en hyposulfite. Il se fait un dépôt de soufre, et l'eau devient laiteuse comme celle d'Enghien.

5° *Eaux ferrugineuses.* Les eaux ferrugineuses sont celles qui renferment du fer à l'état de carbonate. Le fer devient soluble à la faveur de l'acide carbonique que l'eau contient. Partout où une eau ferrugineuse coule, il se fait toujours un dépôt ocreux. Dans ce dépôt on trouve souvent de l'arsenic en petite quantité, comme dans les eaux de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure). A Passy près Paris, il existe une eau ferrugineuse qui doit sa propriété au sulfate de fer; sous l'influence de l'air, une partie de l'oxyde de fer se précipite, on a ainsi une eau moins chargée d'oxyde de fer.

Dans certaines eaux minérales on trouve non-seulement de l'arsenic, comme au mont Dore, à Wiesbaden, mais encore du

cuivre, de l'iode, du brome, de l'acide borique, de la strontiane. Quelques eaux contiennent une petite quantité de lithine; dans d'autres, on a remarqué la présence du chlorure de rubidium et de cæsium, comme dans les eaux de Turkeim et de Wiesbaden. Ces derniers métaux ont été rencontrés aussi dans les eaux de Bourbonne-les-Bains et de Vichy.

6° *Eaux salées.* Par eau salée on entend plus particulièrement l'eau de mer. Elle renferme beaucoup de matières salines. Ainsi, dans un litre d'eau de mer on trouve jusqu'à 40 grammes de substances à l'état de sel, et le chlorure de sodium y entre pour 29 à 30 grammes. L'eau de mer est impropre à la boisson. Cependant, aujourd'hui, il existe des appareils qui permettent de la distiller économiquement. Le seul inconvénient que présente l'eau de mer distillée, c'est d'être dépouillée d'air. On est obligé de la soumettre à un battage pour lui rendre l'air dont elle a besoin. Comme eau minérale, l'eau de mer a des effets thérapeutiques que chacun connaît.

134. **Conservation des matières alimentaires.** — Le mode de conservation des matières alimentaires dans des vases fermés repose sur ce fait, que quand on prive l'eau d'air, on peut y conserver les viandes et les légumes pendant un temps suffisamment long. Le procédé d'Appert, qui consiste à conserver des légumes, des viandes dans des vases clos, est fondé sur la dessiccation ou la privation d'air.

Pour préparer les conserves, on introduit les substances fraîches dans des vases de fer-blanc ou de verre, en ayant soin de les remplir entièrement, puis on les fait cuire au bain-marie à 100°, après avoir fermé les appareils. Toutefois, on laisse une petite ouverture qui permet à l'air et à la vapeur d'eau de s'échapper pendant la cuisson. Lorsque les substances sont suffisamment desséchées, on soude les boîtes aux endroits qui donnent accès à l'air. On admet que l'altération des matières résulte du renouvellement de l'air et des germes qu'il apporte. Par la cuisson, ces causes d'altération disparaissent. En ce qui concerne les viandes et les légumes, le procédé d'Appert laisse à désirer, parce que souvent les sporules et les insectes ne sont pas détruits à la température de 100°. On a modifié le procédé par l'emploi, comme bain-marie d'eau salée, d'eau chargée de chlorure de calcium; de cette manière on retarde l'ébullition jusqu'à la température de 108°, 110°.

La dessiccation peut s'effectuer d'une autre manière. Par exemple, on soumet les légumes à l'action d'une chaleur qui ne doit pas dépasser 60°; si l'on chauffait trop, les matières albumineuses

se coaguleraient, on n'aurait plus de légumes frais. Lorsqu'on met les substances desséchées en contact avec l'eau, elles la reprennent rapidement; mais l'absorption n'est possible qu'autant qu'on n'a pas coagulé la matière albumineuse. C'est ce procédé qui a été appliqué à la conservation du lait. Ainsi, par la chaleur, on réduit le lait à un volume moindre, on le sucre et on l'enferme dans des boîtes. On peut aussi faire bouillir le lait jusqu'à ce que toute l'eau se soit évaporée, puis on l'introduit dans des bouteilles qu'on bouche hermétiquement.

EAU OXYGÉNÉE ($HO^2 = 17$)

135. **Historique.** — L'eau oxygénée, qu'on appelle encore *bioxyde d'hydrogène*, a été découverte par Thénard en 1818. C'est le bioxyde de baryum qui a été le point de départ de ses recherches. Thénard croyait alors qu'en traitant le bioxyde de baryum par un acide, il devait obtenir un dégagement d'oxygène; mais il s'aperçut bientôt qu'il n'y avait pas d'effervescence sensible. Ayant d'abord traité le bioxyde de baryum par l'acide azotique, il obtint un liquide qu'il considéra comme étant de l'acide azotique oxygéné; peu après, s'étant servi d'acide acétique, d'acide fluorhydrique, d'acide chlorhydrique, il eut toujours pour résultat un liquide. Dans le principe il regardait ce liquide comme étant un acide suroxygéné; mais bientôt il reconnut qu'on pouvait séparer l'acide et qu'on obtenait de l'eau oxygénée.

136. **Préparation de l'eau oxygénée.** — Dans un grand verre entouré d'un mélange réfrigérant, on introduit du bioxyde de baryum réduit en poudre et suffisamment humecté, puis on verse dessus de l'acide chlorhydrique concentré, on agite le mélange. Quand la dissolution est opérée, on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré en léger excès, à l'effet de précipiter la baryte. On prépare une nouvelle quantité de bioxyde de baryum en bouillie, on verse dessus successivement de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide sulfurique, on filtre et on recommence la même opération, afin de concentrer l'eau oxygénée. On obtient ainsi un liquide contenant de l'acide chlorhydrique; on ajoute alors goutte à goutte dans l'eau oxygénée une dissolution de sulfate d'argent; il se forme un chlorure d'argent insoluble, et un peu d'acide sulfurique devient libre. On verse alors quelques gouttes d'eau de baryte pour absorber l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble, on filtre de nouveau, et on concentre l'eau oxygénée sous le récipient de la machine pneumatique.

137. **Réaction.** — L'acide chlorhydrique en contact avec le

bioxyde de baryum donne lieu à du chlorure de baryum et à de l'eau oxygénée :

$$BaO^2+HCl=BaCl+HO^2.$$

Le chlorure de baryum en présence de l'acide sulfurique forme du sulfate de baryte, et de l'acide chlorhydrique devient libre :

$$BaCl+SO^3,HO=BaO,SO^3+HCl.$$

Enfin le sulfate d'argent en contact avec l'acide chlorhydrique produit du chlorure d'argent insoluble et de l'acide sulfurique :

$$HCl+AgO,SO^3=AgCl+SO^3,HO.$$

Observation. Pour le succès de l'opération, il faut opérer à froid, autrement le bioxyde de baryum en contact avec de l'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement de chlore d'après la réaction :

$$BaO^2+2HCl=BaCl+Cl+2HO;$$

de plus, il faut toujours que la liqueur soit légèrement acide, parce que l'eau oxygénée se décomposerait. On ne peut pas employer l'oxyde d'argent pour absorber l'acide chlorhydrique, parce qu'il décompose l'eau oxygénée; mais quand il est combiné avec un acide, il n'agit plus; c'est à cause de cela qu'on ajoute à la liqueur un peu de sulfate d'argent. A la fin de l'opération, on verse quelques gouttes de baryte pour précipiter l'acide sulfurique libre, et on ajoute très-peu d'acide phosphorique pour neutraliser l'alumine, le fer, le manganèse, la silice, qui s'y rencontrent toujours et qui tendent à décomposer l'eau oxygénée.

138. **Propriétés physiques de l'eau oxygénée.** — L'eau oxygénée est un liquide incolore, inodore. Sa densité est égale à 1,45.

139. **Propriétés chimiques.** — A 20°, l'eau oxygénée commence à se décomposer; à 100°, la décomposition se fait avec détonation; mais quand l'eau oxygénée se décompose, elle laisse dégager juste la moitié de son oxygène; c'est sur cette propriété qu'est fondée son mode d'analyse. L'eau oxygénée ne change pas la couleur du tournesol ni celle du curcuma, mais elle l'altère; elle détruit également l'épiderme de la peau en produisant des picotements. La décomposition de l'eau oxygénée par la chaleur est variable, selon que cette eau est acide ou alcaline. En général, l'acidité est une cause de concentration de l'eau oxygénée, et l'alcalinité une cause de destruction. Une foule de métaux peuvent provoquer la décomposition de ce liquide sans subir d'altération.

Ainsi le platine, l'or, l'argent en poudre, en contact avec l'eau oxygénée, la décomposent immédiatement. L'état physique de ces corps semble influencer la décomposition, car ces métaux, sous la forme métallique, n'exercent pas d'action sur elle. La fibrine et un grand nombre de tissus d'origine animale, décomposent également l'eau oxygénée en eau ordinaire et en oxygène qui se dégage.

L'eau oxygénée est éminemment oxydante ; elle transforme le protosulfate de fer en persulfate, elle suroxyde l'acide sulfureux et le change en acide sulfurique. Lorsqu'on met de l'oxyde de zinc, de nickel, dans de l'eau oxygénée, une oxydation a lieu, il se produit du bioxyde de zinc, de nickel. La chaux, la baryte, la strontiane en contact avec l'eau oxygénée se suroxydent et passent à l'état de bioxyde de calcium, de baryum, de strontium. Jusqu'ici on n'a même pu obtenir le bioxyde de strontium et celui de calcium que par ce procédé.

Il y a des oxydes qui perdent tout leur oxygène au contact de l'eau oxygénée. Ainsi, quand on met un peu d'oxyde d'argent dans de l'eau oxygénée, on obtient de l'argent métallique, et de l'oxygène se dégage.

Le permanganate de potasse ajouté à de l'eau oxygénée se décolore, une partie de son oxygène est mise en liberté. Un moyen de reconnaître la présence de l'eau oxygénée dans de l'eau, c'est de la mettre en contact avec un mélange d'acide chromique, d'éther et d'iodure de potassium contenant un peu d'amidon.

Lorsque dans une éprouvette on met une goutte d'eau oxygénée avec de l'eau, si l'on y ajoute un peu d'acide chromique et d'éther, l'acide chromique devient incolore. Pour constater alors la présence de l'eau oxygénée, on introduit quelques gouttes d'iodure de potassium avec un peu d'amidon. Sous l'influence de l'eau oxygénée, l'iode devient libre et colore en bleu l'amidon. Cette réaction est très-sensible.

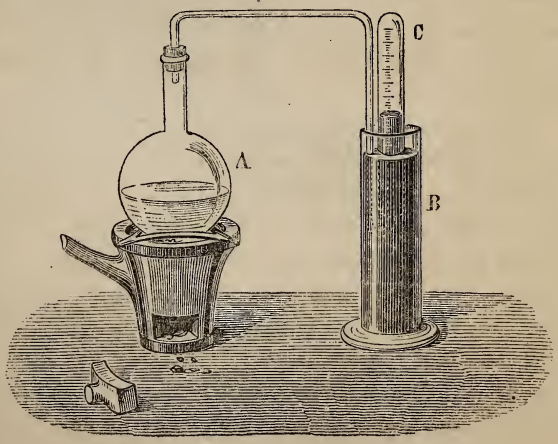

Fig. 50.

140. Composition de l'eau oxygénée. — Dans un petit ballon (fig. 50) communiquant avec une cloche graduée C, plongeant dans une éprouvette à pied B, pleine de

mercure, on introduit un poids donné d'eau oxygénée, et on y ajoute de l'eau distillée. Cela fait, on chauffe le ballon A; l'eau oxygénée se décompose en eau et en oxygène qui se dégage et qu'on recueille sous la cloche. On mesure ensuite le volume, en tenant compte de la température et de la pression atmosphérique au moment de l'expérience. C'est ainsi que sur 100 d'eau oxygénée on a trouvé, en poids, 52,94 d'eau et 47,06 d'oxygène ; déduisant de là son équivalent, on trouve pour sa formule : $HO+O=HO^2$.

141. **Usages.** — L'eau oxygénée concentrée détruit les matières colorantes en s'emparant de leur hydrogène. C'est à cause de cette propriété qu'on pourrait s'en servir pour le blanchiment des tissus, si la préparation n'en était pas si coûteuse. On a indiqué à tort l'eau oxygénée comme propre à restaurer les vieux tableaux noircis au contact des émanations sulfureuses. Il ne faut pas croire, en effet, que la couleur noire des tableaux soit toujours due à l'altération de la céruse; elle provient aussi de celle de l'huile. L'eau oxygénée transforme bien le sulfure de plomb noir qui se produit en sulfate incolore, mais elle modifie en même temps les parties colorantes contiguës.

SOUFRE (S = 16)

142. **Historique.** — Le soufre existe tout formé dans les environs des volcans; il est jaune, brûlant à l'air. On l'a connu (de toute antiquité) Le soufre se trouve dans la nature à l'état libre et à l'état combiné. A l'état libre, on le rencontre principalement dans les terrains volcaniques, en Sicile, en Islande. A l'état de combinaison, il constitue les sulfures de plomb, de fer, de mercure, d'argent, d'antimoine, de zinc, que l'on trouve dans divers terrains.

Le soufre se rencontre aussi à l'état de sulfate, comme le sulfate de chaux ou gypse, le sulfate de baryte, de strontiane. Les collines de Montmartre, à Paris, sont formées en partie de sulfate de chaux. Il y a des eaux qui contiennent encore le soufre à l'état natif et à l'état de combinaison. Certaines matières animales en renferment également. Par exemple, les œufs en putréfaction, les matières fécales, la fibrine, laissent dégager du sulfhydrate d'ammoniaque qui décèle la présence du soufre. En examinant les volcans, on serait disposé à croire que le soufre est arrivé à la surface du sol sous forme de vapeur; mais tout porte à croire qu'il y était originairement à l'état gazeux et qu'il s'est modifié ensuite par des réactions chimiques. En effet, on trouve le plus souvent le soufre, loin des volcans, associé à des métaux. Les anciens mineurs le

connaissaient bien, car ils lui avaient donné le nom de *minéralisateur* des métaux.

143. **Préparation du soufre.** — On prépare le soufre en distillant les terres qui le contiennent en abondance, ou en décomposant par la chaleur le bisulfure de fer qu'on trouve dans la nature.

1° *Procédé ancien.* En Sicile, où le soufre brut est simplement mélangé de matières terreuses, on chauffe dans des chaudières le soufre jusqu'à sa fusion; la terre, plus lourde, gagne le fond de la chaudière; à l'aide de cuillers en fer on verse le soufre en fusion dans des vases en tôle d'où on le détache facilement. Ce soufre est ensuite exporté sous le nom de *soufre brut.*

Pendant longtemps on s'est contenté de soumettre les résidus terreux extraits des chaudières à une distillation, en les mêlant avec des minerais pauvres en soufre. L'opération s'exécutait ainsi :

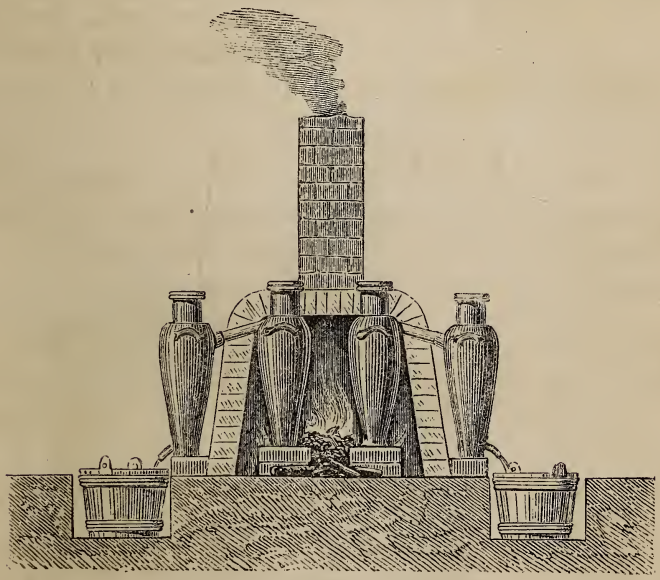

Fig. 51.

On introduisait dans des pots de terre (fig. 51) le minerai de soufre avec les résidus; on fermait les pots avec des disques en argile, puis on plaçait ces appareils au milieu d'un fourneau, en ayant soin de faire communiquer chaque pot, à l'aide d'un ajutage, avec un vase récepteur.

Par l'action de la chaleur, le soufre se volatilisant venait se condenser à l'état liquide dans le récipient.

Il suffisait de le faire couler dans un baquet par un orifice pratiqué à la partie inférieure du vase récepteur. Mais on s'est aperçu que cette double distillation exigeait un combustible très-considérable; aujourd'hui on se contente d'une simple fusion par le procédé suivant :

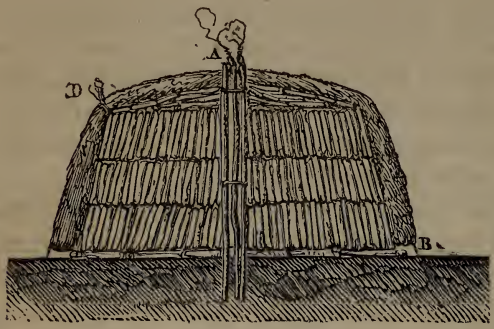

Fig. 52.

2° *Procédé nouveau.* On entasse le minerai de soufre (fig. 52) sous forme de montagne, comme lorsqu'on prépare le charbon de bois; on le recouvre de gazon, puis on y met le feu. Le soufre fond et coule dans un fossé; on perd ainsi moins de soufre à l'état d'acide sulfureux et on cause moins de dégât aux environs des usines.

144. **Raffinage du soufre.** — Le raffinage du soufre consiste en une seconde distillation qui s'exécute avec plus de soin. C'est à Marseille que se distille la plus grande partie du soufre qui arrive de Sicile.

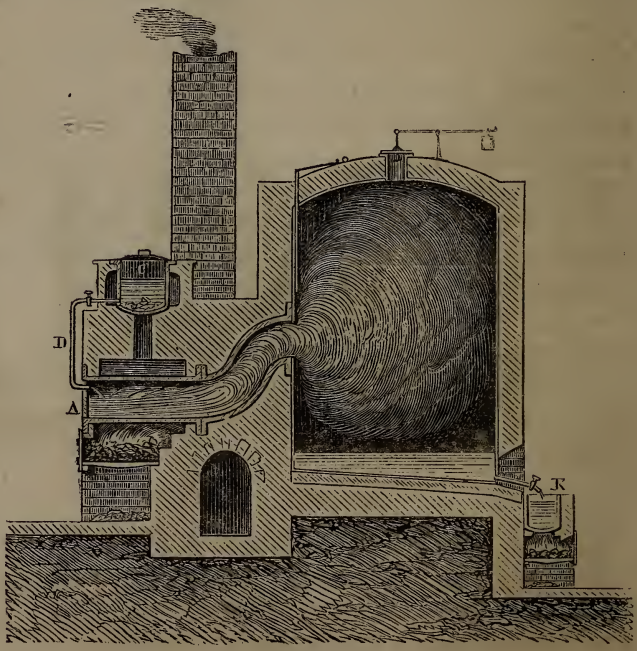

Fig. 53.

L'appareil de distillation se compose d'une cornue cylindrique de fonte A (fig. 53), placée horizontalement au milieu d'un foyer. La cornue communique avec une grande chambre revêtue de plomb à l'intérieur. Une soupape placée à la partie supérieure de la chambre permet au gaz de s'échapper. Une

petite chaudière C, fixée au-dessus de la cornue et chauffée à l'aide de la chaleur perdue, sert à fondre le soufre avant de le faire passer dans le cylindre. Pour faire fonctionner cet appareil, on commence par fondre le soufre en C, de là, à l'aide d'un tube D de communication, on le fait arriver dans la cornue A, où il est bientôt porté à l'ébullition, puis il passe à l'état de vapeur dans la chambre. Autrefois, on était obligé d'ouvrir la cornue A pour introduire le soufre brut; l'air pénétrant en même temps dans l'intérieur donnait lieu à des explosions. En adoptant la petite chaudière C, on n'a plus à craindre cet inconvénient.

Le soufre en vapeur rencontre dans la chambre des parois froides, il s'y condense d'abord sous forme d'une poussière fine appelée *fleur de soufre*. Mais si l'on continue l'opération, le soufre s'échauffe, il se réunit à l'état liquide sur le sol, d'où on le fait couler par une ouverture K dans une petite chaudière placée sur un foyer, dans le but de le maintenir à l'état liquide jusqu'à ce qu'on l'ait fait couler dans des moules en sapin sous forme de *soufre en bâton*. Avec cette chambre, on peut à volonté produire du soufre en bâton ou en fleur, tout dépend du refroidissement. Dans ces dernières années, à cause de la maladie de la vigne, on a eu intérêt à produire beaucoup de soufre en fleur. Il suffit pour cela d'arrêter l'opération avant que la température dépasse 111°.

La fleur de soufre manifeste presque toujours une réaction acide au papier de tournesol, par suite des acides qui se forment pendant l'opération. On s'en débarrasse en lavant la fleur de soufre à grande eau et en la faisant sécher convenablement.

145. **Procédé par les pyrites.** — Il existe une méthode d'extraction du soufre qui peut recevoir, selon les circonstances, une application plus étendue. Cette méthode consiste à distiller dans des cylindres de fonte le bisulfure de fer qu'on trouve dans la nature.

Ce mode d'extraction repose sur la réaction suivante : le bisulfure de fer FeS^2, analogue au bioxyde de manganèse MnO^2, laisse dégager par la chaleur le tiers de son soufre :

$$3MnO^2 = 2MnO + MnO^2 + 2O;$$
$$3FeS^2 = 2FeS + FeS^2 + 2S.$$

On commence, dans l'industrie, à distiller le bisulfure de fer pour avoir le soufre. Mais comme, pour avoir le tiers du soufre contenu, il faut chauffer fortement les cylindres en fonte, ce qui cause une perte par l'usure, il s'ensuit que l'on n'obtient par ce procédé que 14 pour cent de soufre au lieu de 18 que donne l'ancienne méthode.

Le procédé par les pyrites a été mis en pratique à l'époque du blocus continental, lorsqu'on avait besoin de soufre pour la guerre. Plus tard, par économie, on a renoncé à ce mode d'extraction. Il y a un certain nombre d'années, le soufre augmenta de valeur parce que le gouvernement des Deux-Siciles exagéra le prix de sortie du soufre de ses États; les chimistes se préoccupèrent de la difficulté et remirent en vigueur le procédé d'extraction par les pyrites.

146. **Propriétés physiques du soufre.** — Le soufre est un corps solide, d'une couleur jaune-citron; sa densité 1,99 égale deux fois celle de l'eau. Il est sans saveur, mais il n'est pas tout à fait sans odeur. Lorsqu'on le frotte dans la main, il laisse une odeur qui est due probablement à l'ozone, par suite du dégagement de l'électricité. C'est un corps mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Dans l'origine, avant que l'on ait fabriqué des plateaux en verre, on se servait de sphères en soufre pour produire de l'électricité; mais il arrivait souvent des accidents, parce que le soufre craque et se brise par la chaleur dégagée dans le frottement.

Dans ces derniers temps, on a refait des plateaux en soufre, mais en combinant ce dernier avec le caoutchouc, sous le nom de *caoutchouc vulcanisé*. Le soufre est transparent lorsqu'il est en lame mince; il est très-réfrangible. Newton a dit autrefois que les corps les plus combustibles sont les plus réfrangibles. Le soufre, en effet, est très-combustible. C'est un corps apte à prendre les formes les plus diverses; il est *allotropique;* mais dans ses modifications, ce sont principalement les propriétés physiques qui changent. Le soufre fond vers 111°; il devient alors très-fluide, ce qui est utile dans certaines applications et fâcheux dans d'autres. En effet, on a employé depuis longtemps le soufre pour sceller le fer dans la pierre; or, sous l'influence du soufre, le fer devient plus électro-positif, il décompose l'eau, s'empare de l'oxygène et se transforme en oxyde qui brise la pierre; on remarque, en effet, que les pierres dans lesquelles on a scellé du fer finissent toujours par se fendre. Le plomb produit le même effet que le fer, il s'oxyde. Il y a un certain nombre d'années, le palais des Doges, à Venise, menaçait ruine; on a eu la malheureuse pensée de percer les murs et d'y introduire une barre de fer pour les soutenir. Partout où le fer avait été scellé avec du soufre, la pierre fut brisée. Ce qu'il y a de mieux pour sceller le fer, c'est l'oxyde de plomb appelé litharge. On a trouvé à Paris, dans la Sainte-Chapelle, du fer scellé avec un mastic formé de litharge; il était resté intact. La litharge est une matière alcaline, or on sait que le fer

se conserve dans une matière alcaline telle que la potasse, la soude.

Le soufre fondu conserve pendant quelque temps une fluidité qu'on utilise pour le moulage. En effet, quand on a barbouillé un moule avec de l'eau de savon, si l'on verse dessus du soufre à l'état liquide, il prend l'empreinte du moule sans adhérer aux parois.

147. **Cristallisation du soufre.** — Le soufre devient solide à une température inférieure à 111°; il cristallise. Si l'on fait fondre du soufre dans un creuset, aussitôt que le refroidissement a lieu, la cristallisation commence; il suffit de percer la croûte au moment où elle se forme, et de décanter la partie liquide pour avoir autour des parois du vase des cristaux en aiguille ressemblant à une géode. La forme de ces cristaux diffère de celle du soufre naturel. Ainsi, dans la nature, on trouve des cristaux de soufre ayant la forme octaédrique (fig. 54), appartenant au système du prisme droit à base rectangle (fig. 55). Les cristaux du soufre fondu, au contraire, présentent la forme d'un prisme oblique à base rhombe. Ces deux formes sont incompatibles; c'est à cause de cela qu'on dit que le soufre est *dimorphe*, c'est-à-dire qu'il cristallise sous deux formes différentes. Cet état de prisme à base rhombe que prend le soufre est transitoire. En effet, le soufre perd peu à peu cette forme et passe graduellement à l'autre. Les cristaux finissent par devenir opaques, et on constate que le prisme à base rhombe s'est changé en une multitude d'octaèdres. Cette modification n'a pas lieu seulement avec changement de transparence, mais elle s'effectue avec un changement de densité. M. Ch. Deville a constaté que le soufre, en passant de la forme du prisme rhombe à celle du prisme à base carrée, se condense.

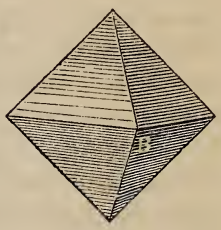

Fig. 54.

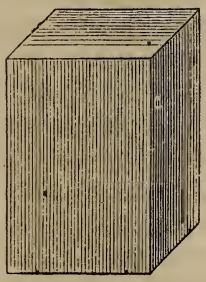

Fig. 55.

148. **Dissolvants du soufre.** — Le soufre n'est pas soluble dans l'eau, mais, comme les matières résineuses, il est soluble dans les huiles essentielles telles que l'essence de térébenthine, la benzine et dans les composés sulfurés, principalement dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre. La fleur de soufre se dissout bien dans le sulfure de carbone, cependant il y a toujours du soufre qui ne se dissout pas. Par rapport à sa solubilité, le soufre offre une particularité : tantôt il est soluble dans le sulfure

de carbone, et tantôt il ne l'est plus. Quand on met du soufre mou dans le sulfure de carbone, on en dissout peu ; si, au contraire, on y introduit du soufre octaédrique, on le dissout complétement.

149. **Qualités du soufre fondu.** — On constate par la chaleur qu'il y a deux qualités de soufre. Ainsi, quand on fond du soufre, vers 111° il devient fluide ; si on le chauffe davantage, comme la cire, il devrait devenir plus fluide ; au contraire, à mesure qu'on chauffe le soufre, il perd de sa fluidité, il prend l'état visqueux, puis pâteux. Cet état n'est que transitoire, car si on le refroidit, il coule comme auparavant. Mais si, pendant qu'il est liquide, on le refroidit brusquement en le versant dans de l'eau, il devient mou, élastique comme le caoutchouc. C'est vers 170° que cette transformation a lieu. Un thermomètre plongé dans le soufre à cette température reste stationnaire, ce qui prouve que le soufre prend de la chaleur. On peut faire l'expérience suivante : dans un tube fermé par un bout, on chauffe à la lampe à alcool du soufre ; il commence par fondre ; à une température plus élevée il devient liquide, puis mou ; si alors on casse le tube et si on introduit ce soufre dans du sulfure de carbone, il ne se dissout plus entièrement. Cet effet tient à la trempe, car si la trempe est très-prompte, il y a beaucoup plus de soufre insoluble. Quand le soufre est transformé en soufre mou, il emmagasine de la chaleur : aussi, lorsqu'on le refroidit lentement, il reprend son état primitif. Ce qui rend le soufre mou et insoluble, c'est qu'il renferme plus de chaleur latente que le soufre ordinaire. Pendant la fusion, en effet, la température reste stationnaire ; par suite, lorsque le soufre mou devient du soufre ordinaire, il dégage de la chaleur. M. Regnault a démontré qu'en mettant dans une étuve de l'eau avec du soufre mou, on constate que le soufre mou perd de sa chaleur. M. Fabre a fait voir aussi qu'en soumettant le soufre ordinaire à l'action de la chaleur, la marche de la température n'est pas uniforme. Les hyposulfites, les bromures et les iodures de soufre donnent du soufre insoluble. Quand on brûle du sulfure de carbone, le soufre qui en provient est insoluble. On peut dire que *cet état est au soufre ce que l'ozone est à l'oxygène.*

150. **Etat électrique du soufre.** — Lorsqu'on combine du soufre avec un métal, il devient électro-négatif. Si au contraire on l'unit à l'oxygène, il est électro-positif. Le soufre provenant des corps où il joue le rôle d'élément électro-négatif est plus difficile à oxyder. Le soufre des sulfures est peu oxydable par l'acide azotique, tandis que le soufre ordinaire l'est bien. Le soufre qui résiste à l'oxydation entre aisément en combinaison avec les

métaux. Ainsi, avec le fer humide, il forme plus rapidement un sulfure que l'autre.

151. **Couleur du soufre.** — Le soufre peut prendre différentes couleurs, on a du soufre jaune, du soufre rouge. Autrefois on avait cru qu'à une haute température on pouvait avoir du soufre noir; mais ce soufre, en réalité, est rouge. Quand on fond souvent le même soufre, il devient noir; cette couleur tient à la graisse des mains; car, si l'on ajoute $\frac{1}{500}$ de graisse à du soufre en fusion, il devient noir.

152. **Vapeur de soufre.** — Le soufre entre en vapeur vers 440°. Cette température est assez constante. Cependant la vaporisation du soufre peut s'opérer même à une température voisine de 100°. Le soufre alors se dépose sous la forme de petites utricules semblables à des ampoules dont l'extérieur est solide et l'intérieur liquide. La densité de la vapeur de soufre, d'après M. Dumas, est 6,654. A l'état de vapeur, le soufre est plus propre à certaines réactions. Ainsi, lorsqu'on dépose sur une lame de verre du soufre utriculé, si l'on écrase certaines utricules, en exposant la lame à la vapeur d'iode, on constate qu'il n'y a pas de combinaison et par suite de coloration là où le soufre a été écrasé; on réussit mieux encore en exposant le verre à la vapeur de mercure. Le sulfure rouge de mercure ne se produit pas dans le premier cas, car il n'y a pas de coloration.

153. **Propriétés chimiques.** — Le soufre est essentiellement combustible, mais jamais à la température ordinaire. Ce n'est que vers 250° que le soufre s'enflamme; pour qu'il y ait flamme, il faut le contact de l'oxygène. Ainsi, quand on allume une allumette, il se fait de l'acide sulfureux.

Le soufre semble devoir être opposé à l'oxygène à cause de sa faculté combustible. Comme lui, il se combine avec presque tous les corps de la nature.

154. **Usages du soufre.** — Le soufre brut sert à la préparation des acides sulfureux, sulfurique; on l'emploie aussi pour sceller le fer dans les pierres de granit. Le soufre raffiné entre dans la préparation de la poudre, des pièces pour feux d'artifice, des allumettes chimiques. On en fait usage pour blanchir la laine, la soie, la paille. C'est avec lui qu'on prend les empreintes des médailles, qu'on fait le mastic ou lut des chaudières à vapeur (pâte formée de soufre en poudre, de limaille de fer, et de sel ammoniac). On s'en sert aussi pour la vulcanisation du caoutchouc, le traitement de la galle (au moyen d'une pâte faite de soufre, de saindoux et de potasse). Enfin, dans ces dernières années, on a employé avec succès la fleur de soufre contre la

maladie de la vigne connue sous le nom d'*oïdium*. Le soufre entre aussi dans la préparation du sulfure de carbone, du chlorure de soufre, du sulfure de potassium. Autrefois on l'avait indiqué comme pouvant servir à éteindre les feux de cheminée; mais l'odeur d'acide sulfureux qu'il développe en brûlant présente des inconvénients graves, surtout quand les cheminées sont en mauvais état. Son action sur l'économie animale est peu énergique. Pris à l'intérieur, c'est un laxatif.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

155. **Historique.** — Le soufre forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons. On en connaît aujourd'hui sept bien définies, savoir :

L'acide hyposulfureux S^2O^2;
L'acide hyposulfurique trisulfuré (acide pentathionique) S^5O^5;
L'acide hyposulfurique bisulfuré (acide tétrathionique) S^4O^5;
L'acide hyposulfurique monosulfuré (acide trithionique) S^3O^5;
L'acide sulfureux SO^2;
L'acide hyposulfurique (acide dithionique) S^2O^5;
L'acide sulfurique SO^3;

De tous ces composés, les deux plus importants sont l'acide sulfureux et l'acide sulfurique; on les désigne quelquefois dans leur ensemble sous le nom de *série sulfureuse*. Les autres composés sont connus sous le nom de *série thionique*, du mot grec θειον, soufre.

ACIDE SULFUREUX (SO^2)

156. **Origine.** — L'acide sulfureux est un des gaz les plus anciennement connus.

Lorsqu'on brûle du soufre à l'air, on produit de l'acide sulfureux. Les volcans dégagent continuellement un mélange de gaz dans lequel on constate la présence de l'acide sulfureux. L'hydrogène sulfuré qui s'échappe des *suffioni* de la Toscane, en brûlant, engendre de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau. Lorsque accidentellement le bisulfure de fer de la nature est exposé à une température élevée, il donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à la production de sesquioxyde de fer.

Si une mine de charbon vient à brûler, il se fait toujours de l'acide sulfureux qui provient du sulfure de fer décomposé. Partout où on brûle du coke ou de la houille, il se dégage de l'acide sulfureux, par suite de la combustion du bisulfure de fer que le charbon renferme.

157. **Préparation de l'acide sulfureux.** — On peut préparer l'acide sulfureux soit en brûlant du soufre à l'air, soit en décomposant l'acide sulfurique libre ou combiné.

1° *Combustion du soufre.* Lorsqu'on brûle du soufre au contact de l'air, on produit de l'acide sulfureux; mais préparé ainsi, il est mélangé d'azote, de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

Quand, dans un flacon plein d'oxygène (fig. 56), on suspend un morceau de soufre enflammé, on donne naissance à de l'acide sulfureux; mais on ne peut pas l'avoir ainsi ni pur ni abondant, parce que le soufre, qui brûle d'abord avec vivacité, finit par s'éteindre, quoiqu'il y ait encore de l'oxygène dans le flacon.

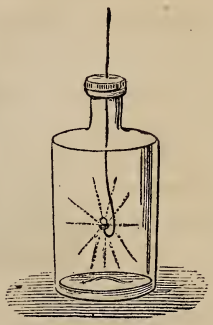

Fig. 56.

Pour avoir de l'acide sulfureux pur, il faut faire usage d'un composé oxygéné et non d'oxygène pur.

On pourrait préparer l'acide sulfureux en chauffant dans une cornue un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse. La chaleur décomposerait le bioxyde de manganèse en présence du soufre ; il se produirait du sulfure de manganèse et de l'acide sulfureux.

Réaction. $MnO^2 + S^2 = MnS + SO^2$.

Le sulfure de manganèse qu'on obtient comme résidu est sans usage, c'est ce qui fait renoncer à ce mode de préparation. En outre, le gaz acide sulfureux est mêlé d'acide carbonique provenant du bioxyde de manganèse.

2° *Décomposition de l'acide sulfurique par un métal.* Dans les laboratoires on prépare ordinairement l'acide sulfureux en décomposant partiellement l'acide sulfurique à l'aide d'un corps oxydable combustible. On pourrait aussi faire réagir du soufre sur du sulfate ferreux ou ferrique, ou chauffer un mélange de sulfure et de sulfate de fer ou de zinc.

Le soufre chauffé dans un ballon avec de l'acide sulfurique semblerait être le corps le plus convenable pour enlever de l'oxygène à cet acide, d'après la réaction $2(SO^3, HO) + S = 3SO^2, 2HO$. Mais le soufre fond tantôt trop lentement et tantôt trop rapidement, c'est pourquoi on ne peut pas l'employer.

Le meilleur mode de préparation de l'acide sulfureux consiste à chauffer dans un matras ou dans une cornue de l'acide sulfurique avec de la tournure de cuivre ou avec du mercure; il se forme du sulfate de cuivre ou du sulfate de mercure, et l'acide sulfureux se dégage.

Quand on veut recueillir l'acide sulfureux à l'état de gaz, on

le reçoit sur la cuve à mercure (fig. 57). Si l'on veut avoir de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau, on le fait passer dans

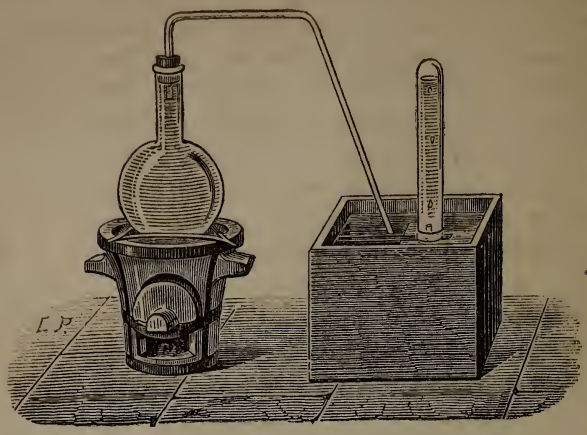

Fig. 57.

une série de flacons à moitié remplis d'eau, appelés *appareil de Woolf* (fig. 58). Le premier flacon sert de flacon laveur, et l'éprou-

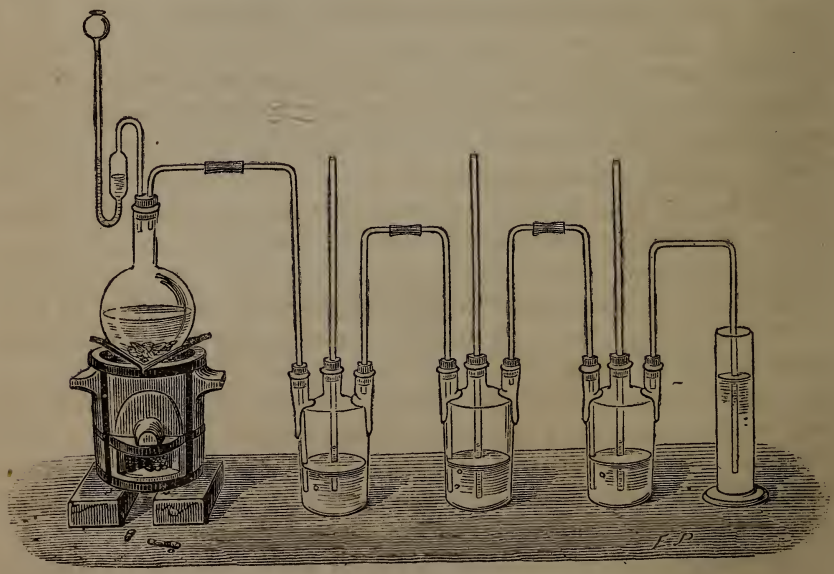

Fig. 58.

vette à pied placée à la fin de l'appareil sert à retenir les dernières traces de l'acide sulfureux qui pourraient s'échapper.

Réaction. $2(SO^3,HO)+Hg=HgO,SO^3+SO^2+2HO$,

$2(SO^3,HO)+Cu=CuO,SO^3+SO^2+2HO$.

Dans cette préparation, on ne peut pas se servir d'un métal qui décompose l'eau, parce qu'il se formerait de l'hydrogène ; en présence de ce gaz à l'état naissant, l'acide sulfureux se décomposerait et donnerait lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré. On emploie ordinairement le mercure, cependant le cuivre sert souvent ; mais en même temps qu'il se fait du sulfate de cuivre il se forme du sulfure de cuivre, et le dégagement de l'acide sulfureux a lieu avec trop de rapidité.

3° *Décomposition par le charbon.* Dans les arts on peut préparer l'acide sulfureux en chauffant dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon pilé ou de sciure de bois. En présence du charbon, l'acide sulfurique se décompose en acide sulfureux et en oxygène qui s'unit au charbon et engendre de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone selon les circonstances. Lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfureux pur, le charbon ne convient pas.

Réaction. $2(SO^3,HO)+C=2SO^2+CO^2+2HO$.

Pour le blanchiment des étoffes de laine et de soie, on se contente de brûler du soufre dans des chambres bien closes, après y avoir suspendu les tissus humectés.

Lorsqu'on veut obtenir le gaz acide sulfureux à l'état sec, il faut toujours le faire passer dans un flacon laveur qui absorbe les vapeurs d'acide sulfurique, et avant de le recueillir sur le mercure on le fait traverser un tube contenant du chlorure de calcium qui enlève l'humidité au gaz.

158. **Acide sulfureux liquide.** — Pour obtenir de l'acide sulfureux liquide, on fait arriver le gaz dans un tube en U (fig. 59)

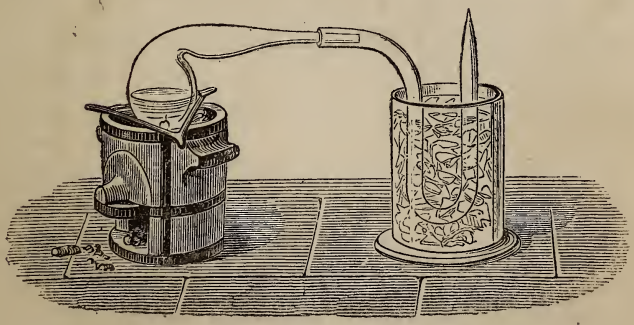

Fig. 59.

entouré d'un mélange réfrigérant. On ferme le tube à la lampe à alcool, lorsque le gaz devenu liquide est en quantité suffisante.

159. **Propriétés physiques de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur vive, qui provoque une

toux énergique, comme on le constate en brûlant une allumette soufrée. Son odeur n'est pas dangereuse à respirer ; il n'est pas délétère comme l'acide sulfhydrique ; il amène une gêne momentanée dans la respiration, parce qu'il irrite les membranes respiratoires. Sa densité est 2,247. L'acide sulfureux est facilement liquéfiable, on peut aussi le solidifier. A — 10° il devient liquide, et à une température de — 40° il est solide. On le liquéfie, à la température ordinaire, sous une pression de deux atmosphères. A l'état liquide, il produit un abaissement de température considérable, le froid produit est même suffisant pour congeler le mercure. Lorsque sur la boule d'un thermomètre, enveloppée d'une gaze légère, on verse un peu d'acide sulfureux liquide, le mercure se solidifie presque instantanément. Pour montrer le pouvoir réfrigérant de ce liquide, on chauffe au rouge blanc, dans la moufle d'un fourneau à réverbère, une petite capsule en platine ; on verse dedans quelques gouttes d'acide sulfureux, puis on y introduit un peu d'eau ; l'acide sulfureux, en entrant en vapeur, congèle l'eau immédiatement, comme on l'a déjà vu ; il se produit un hydrate d'acide sulfureux qu'on peut retirer à l'état solide.

160. **Propriétés chimiques.** — L'acide sulfureux est un acide faible, qui peut être déplacé par la plupart des acides ; cependant il chasse l'acide carbonique de ses combinaisons. Il est impropre à la combustion, une bougie allumée plongée dans ce gaz s'éteint ; c'est ce qui explique l'emploi du soufre pour arrêter un feu de cheminée. Mêlé à l'oxygène de l'air, il le rend imprope à brûler les corps. L'acide sulfureux se combine avec l'eau et donne lieu à des hydrates cristallisés qui, à une température élevée, se décomposent en eau et en acide sulfureux. Lorsque l'eau est à 0°, elle engendre avec l'acide sulfureux des cristaux qui renferment 1 équivalent d'eau ; à — 6°, les cristaux contiennent jusqu'à 9 équivalents d'eau. Cette propriété est quelquefois fâcheuse. Si l'on expédie, en effet, de l'acide sulfureux en dissolution à la température 0°, les bonbonnes peuvent contenir de l'acide sulfureux sous forme de cristaux ; à une température de 20°, par exemple, la tension de ce gaz en excès occasionne alors des accidents, principalement lorsque les bonbonnes sont complétement remplies d'acide sulfureux en dissolution.

161. **Action des métalloïdes.** — Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans un flacon plein de chlore à l'état sec, sous l'influence de la lumière solaire, il se produit un acide nommé *acide chlorosulfurique* dont la constitution moléculaire est représentée par la formule SO^2Cl. Cet acide, qui est liquide, a une odeur suffocante ; il renferme 2 volumes de chlore et 2 volumes

d'acide sulfureux. Quand on y ajoute de l'eau, on donne naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide chlorhydrique.

Réaction. $SO^2Cl+HO=SO^3+HCl$.

Si l'on fait intervenir une base avec l'acide chlorosulfurique, on obtient un chlorure métallique et de l'acide sulfurique : ainsi, lorsqu'on introduit de la baryte dans le mélange, il se forme du chlorure de baryum et de l'acide sulfurique libre ou combiné, selon la quantité ajoutée.

Réaction. $SO^2Cl+BaO=SO^3+BaCl$;

$SO^2Cl+2BaO=BaO,SO^3+BaCl$.

L'oxygène sec n'a pas d'action sur l'acide sulfureux ; mais humide, il produit de l'acide sulfurique. Cependant, lorsque les deux gaz à l'état sec passent dans un tube contenant de l'éponge de platine chauffée au rouge, il se forme de l'acide sulfurique anhydre.

162. **Propriété décolorante de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux jouit de la propriété de décolorer les matières organiques en général, c'est à cause de cela qu'on s'en sert dans l'industrie comme décolorant. Il diffère du chlore en ce que le chlore détruit la matière organique, tandis que l'acide sulfureux ne la détruit pas. Lorsqu'on plonge un bouquet de violettes dans un flacon rempli d'acide sulfureux, le bouquet se décolore ; mais la décoloration n'est que transitoire, la matière colorante n'est pas altérée. En effet, si l'on plonge le bouquet dans un flacon plein d'oxygène, ou si on l'expose pendant quelques instants à la vapeur du chlore ou du brome, il reprend sa couleur primitive. Ordinairement, les violettes deviennent rouges, parce qu'on produit un acide dans la réaction. On peut faire revenir les violettes à la couleur verte en les plongeant dans une dissolution d'ammoniaque. Si on laissait trop longtemps les violettes dans le chlore ou le brome, la couleur disparaîtrait entièrement, elle serait détruite.

On décolore des pétales de rose dans l'acide sulfureux, et on fait reparaître la couleur en les plongeant dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ne renfermant pas d'acide nitreux. Cette propriété a été utilisée pour blanchir la laine, la soie, la paille, les éponges, la gomme adragante, que le chlore attaque. On s'en sert même pour rendre de la fraîcheur aux noix.

163. **Propriété réductrice de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux est un agent réducteur assez énergique. Quand on fait arriver un courant d'acide sulfureux sur du bichromate de potasse chauffé à une certaine température, une réduction a lieu : il se fait de l'oxyde de chrome et de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux transforme un sel de sesquioxyde de fer en un sel de protoxyde. Une matière organique riche en oxygène le fait passer à l'état

d'acide sulfurique. Avec les bases il forme des sulfites, qu'on emploie comme antichlore. Ainsi, lorsque dans la préparation des pâtes à papier on a employé trop de chlore, le papier est brûlé ; mais si dans la pâte on ajoute un sulfite, on détruit l'action du chlore, parce que le sulfite se change en sulfate en absorbant de l'oxygène.

164. **Caractères distinctifs de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux est facile à distinguer à cause de son odeur, on ne peut pas le confondre avec l'acide sulfurique, car ce dernier n'a pas d'odeur ; de plus, l'acide sulfureux forme, avec une dissolution d'eau de baryte, un précipité soluble dans les acides, tandis que l'acide sulfurique donne avec l'eau de baryte un précipité complétement insoluble dans les acides.

Quand on traite l'eau de baryte par une dissolution d'acide sulfureux, on a un précipité soluble dans un excès d'acide ; si on ajoute au mélange un corps oxydant comme de l'acide azotique, de la vapeur d'eau, l'acide sulfureux devient de l'acide sulfurique, et le précipité alors est insoluble. Une dissolution de brome en contact avec du chlorure de baryum et de l'acide sulfureux donne lieu à un sulfate de baryte insoluble.

165. **Composition de l'acide sulfureux.** — Lorsque sur une cuve à mercure (fig. 60) on fait passer sous un ballon plein d'oxygène une tige en platine portant à l'extrémité un petit morceau de soufre pesé à l'avance ; si, comme l'ont fait les premiers les académiciens de Florence, on concentre à l'aide d'un miroir ardent la lumière solaire sur le soufre, il brûle et se transforme en acide sulfureux.

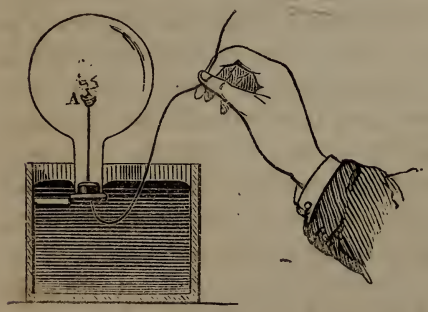

Fig. 60.

On remarque que le volume du gaz ne change pas, car le mercure ne monte pas dans le ballon ; ce qui fait voir que le volume du gaz acide sulfureux formé est égal au volume d'oxygène employé : donc un litre d'acide sulfureux, par exemple, contient un litre d'oxygène. Cette donnée suffit pour déterminer la composition de l'acide sulfureux. En effet, si de la densité du gaz acide sulfureux on retranche la densité de l'oxygène, la différence est sensiblement le poids du soufre contenu dans le volume d'acide sulfureux considéré.

Ainsi, la densité de l'acide sulfureux étant 2,247, celle de l'oxygène 1,106, la différence 1,141 représente sensiblement le $\frac{1}{6}$

de la densité de la vapeur de soufre, 1,109. On en a conclu que 1 volume de gaz acide sulfureux se compose de 1 volume d'oxygène et de $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre, ou, en doublant les nombres, 2 volumes d'acide sulfureux renferment 2 volumes d'oxygène et $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre. L'équivalent de cet acide est représenté par 2 volumes et sa formule est SO^2.

166. **Usages de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux est employé dans la préparation de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la laine, de la soie, des éponges, de la colle de poisson, des intestins, de la sparterie, de la fécule d'amidon ; on s'en sert pour enlever les taches de fruit, pour clarifier les mélasses, pour empêcher la fermentation du sucre ; on en fait usage pour purifier les tonneaux qui doivent servir à conserver le vin, la bière, le cidre, les légumes cuits, le sang, les plumes, les cannes à sucre, le blé. Toutes les substances qui s'altèrent sous l'influence des ferments, des moisissures, se conservent bien au contact de l'acide sulfureux qui agit comme réducteur. C'est sur cette propriété qu'on s'appuie quand on brûle une mèche soufrée dans un tonneau, avant d'y renfermer le vin ou les matières fermentescibles. Dans les temps d'épidémie, on purifie souvent les lettres arrivant des pays où règne la peste, par des fumigations à l'acide sulfureux. En médecine on le fait entrer dans la préparation des bains sulfureux, principalement à l'état de sulfite de soude. Autrefois on s'en servait directement pour guérir les maladies de peau, les dartres, la gale, etc. C'est un réactif propre à faire reconnaître les traces d'iodate de potasse ou de soude que l'on rencontre quelquefois dans les eaux mères d'azotate de soude. En effet, quand on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans de l'eau contenant en dissolution l'iodate de potasse ou de soude, l'iodate est réduit, et l'iode devenu libre colore en bleu la dissolution d'amidon, tandis que l'iodate n'agit pas sur l'amidon.

ACIDE SULFURIQUE

167. **Historique.** — L'acide sulfurique est l'acide le plus important de tous ceux dont l'industrie se sert. Il existe dans la nature à l'état libre, en petite quantité, et à l'état de combinaison. Au Canada, on trouve des sources contenant jusqu'à 4 et 5 grammes d'acide sulfurique par 1000 litres d'eau. Cet acide se forme toutes les fois qu'il y a combustion du soufre en présence de l'air humide. Quand il se dégage de l'hydrogène sulfuré, il peut se former de l'acide sulfurique. Le plus grand nombre des matières azotées, en se putréfiant, laissent dégager de l'hydrogène

sulfuré, qui se décompose en partie sous l'influence de la lumière et donne naissance à de l'acide sulfurique.

Dans les terrains volcaniques où existent des pyrites de fer, en Toscane, dans les *lagoni,* il se produit de l'acide sulfurique qui transforme les carbonates, tels que les carbonates de chaux, de magnésie, en sulfates. Il existe des montagnes de sulfate de chaux mêlé de sulfates de baryte et de strontiane.

168. Etats de l'acide sulfurique. — On connaît l'acide sulfurique sous deux états, savoir :

L'*acide sulfurique anhydre* SO^3 et l'*acide sulfurique hydraté.*

Ce dernier comprend : l'*acide sulfurique de Nordhausen* (acide semi-hydraté) $(SO^3)^2,HO$ ou $2SO^3,HO$, et l'*acide ordinaire du commerce* (acide monohydraté) SO^3,HO. Il existe un *acide sulfurique bihydraté* $SO^3,2HO$ et un *acide sulfurique trihydraté* $SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE (SO^3)

169. Préparation. — On peut préparer l'acide sulfurique anhydre, qui n'est jusqu'ici qu'une curiosité de laboratoire, soit en distillant l'acide de Nordhausen, soit en combinant l'acide sulfureux avec l'oxygène, soit enfin en dédoublant un bisulfate par la chaleur.

1° *Distillation de l'acide de Nordhausen.* On chauffe dans une petite cornue de verre de l'acide sulfurique de Nordhausen (fig. 61) et on fait arriver les vapeurs de cet acide dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

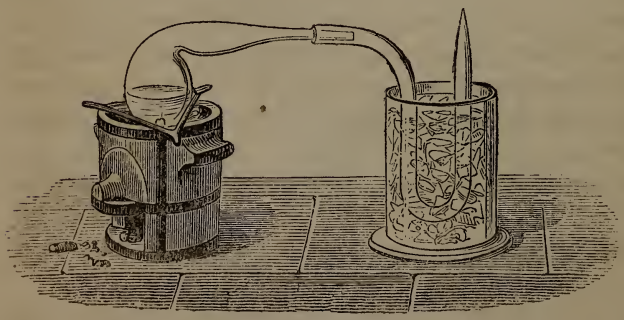

Fig. 61.

Au bout d'un certain temps, on voit les fumées blanches qui se condensent sous forme d'aiguilles soyeuses. Il faut fermer le tube à la lampe après l'opération, pour conserver l'acide à l'abri de l'humidité de l'air. L'acide sulfurique de Nordhausen étant un mélange d'acide anhydre et d'acide hydraté ($2SO^3,HO$ ou $SO^3,HO+SO^3$), on sépare en réalité par la distillation l'acide anhydre, qui bout vers 35°, de l'acide ordinaire, qui bout vers 325°.

2° *Combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène.* On obtient de

l'acide sulfurique anhydre en faisant passer un courant d'acide sulfureux bien lavé et bien desséché sur de la mousse de platine, dans un tube chauffé au rouge, en même temps qu'on y fait arriver un courant d'oxygène; il se forme des vapeurs blanches d'acide sulfurique anhydre qu'on peut recueillir dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

3° *Bisulfate de soude.* On prépare plus abondamment l'acide sulfurique anhydre en décomposant par la chaleur, à une température très-élevée, du bisulfate de soude; on obtient pour résidu du sulfate de soude; l'acide sulfurique libre se dégage à l'état de vapeur, il suffit de le condenser dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

170. **Propriétés de l'acide sulfurique anhydre.** — L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire; c'est un corps blanc, cristallisé en longues aiguilles soyeuses. Sa densité est 1,97. Il fond à 18° et se volatilise à 35°. Projeté dans l'eau, il fait entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans ce liquide. L'acide sulfurique anhydre n'est pas un acide énergique, c'est à peine s'il rougit le papier de tournesol sec; mais dès qu'il a été mouillé, il devient un acide fort; il rougit alors le papier de tournesol avec intensité.

171. **Usages.** — L'acide sulfurique anhydre est sans usage.

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN ($2SO^3,HO$)

172. **Historique.** — L'acide sulfurique de Nordhausen, appelé encore *acide de Saxe* ou *acide fumant*, était préparé autrefois dans la petite ville de Nordhausen en Saxe; aujourd'hui c'est en Bohême qu'il se fabrique, de là il est transporté à Nordhausen comme dans les autres pays.

173. **Préparation.** — On prépare l'acide sulfurique de Nordhausen soit en décomposant un sulfate par la chaleur, soit en distillant un mélange d'acide sulfurique et de colcothar, soit enfin en décomposant le bisulfate de soude par la chaleur.

1° *Décomposition d'un sulfate.* Dans une cornue de grès on chauffe du sulfate de fer jusqu'à décomposition; on prend de préférence le persulfate de fer ou sulfate de sesquioxyde de fer, parce qu'il contient une base moins énergique et qu'il est plus facilement décomposable par la chaleur. A une température peu élevée, l'acide sulfurique distille, il reste dans la cornue du sesquioxyde de fer ou *colcothar*.

En Bohême, on grille d'abord les pyrites de fer, on obtient ainsi du protosulfate de fer ou sulfate de protoxyde de fer qu'on

fait cristalliser. Les eaux mères qui ont servi à la cristallisation renferment du persulfate de fer, on les fait évaporer et on dessèche le sel sur des plaques en fer. Cela fait, on chauffe le persulfate dans des cornues de grès; lorsque des vapeurs épaisses commencent à se dégager, on y adapte des vases qui servent de récipient, puis on continue la distillation. L'acide que l'on recueille n'est pas considéré comme suffisamment concentré, on lui fait subir trois ou quatre distillations successives. Dans ces conditions, l'acide se compose à peu près de $\frac{1}{6}$ d'acide sulfurique anhydre et de $\frac{5}{6}$ d'acide sulfurique monohydraté.

2° *Acide sulfurique et colcothar.* Dans les laboratoires on obtient un acide analogue à celui qui vient de Nordhausen, en distillant dans une cornue de grès un mélange d'acide sulfurique ordinaire et de colcothar. Les premiers produits de la distillation renferment beaucoup d'eau, mais les derniers sont très-riches en acide sulfurique anhydre.

3° *Bisulfate de soude.* On décompose encore quelquefois le bisulfate de soude par la chaleur. Quand on chauffe avec précaution ce sel dans une cornue, on obtient de l'acide sulfurique analogue à celui de Nordhausen, et on a pour résidu du sulfate de soude.

174. **Propriétés de l'acide sulfurique de Nordhausen.** — L'acide sulfurique de Nordhausen est un liquide oléagineux fumant à l'air. Il paraît brun, parce qu'il décompose toujours les matières organiques pour s'emparer des éléments de l'eau. Les particules charbonneuses mises en liberté le colorent. Sa propriété spéciale, c'est de dissoudre plus facilement l'indigo que l'acide sulfurique ordinaire; on le préférerait dans l'industrie pour cet usage, s'il ne coûtait pas trop cher.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE (SO^3, HO)

175. **Historique.** — La fabrication de l'acide sulfurique remonte à l'époque où la France était au banc des nations, en 1793. Avant cette époque on avait déjà fait de l'acide sulfurique, car, en 1595, Bazile Valentin le prépara en distillant du sulfate de fer. Plus tard on essaya de le produire en brûlant du soufre au contact de l'air et en recueillant le produit sous une cloche à l'aide d'un peu d'eau. Lémeri chercha à rendre la fabrication plus économique en faisant usage de nitrate de potasse pour oxyder le soufre. D'après ses indications, on chauffait dans une cuiller de fer un mélange de 12 parties de salpêtre et de 100 de soufre, et on faisait arriver la vapeur qui résultait de la décomposition dans un grand ballon contenant un peu d'eau.

Telle est l'origine de la fabrication de l'acide sulfurique, qui, aujourd'hui, a acquis une importance très-considérable dans les arts industriels. Cette fabrication prit de l'extension le jour où un Ecossais s'imagina de remplacer par des chambres de plomb les ballons de verre qui servaient à recueillir l'acide sulfurique.

176. **Préparation de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique ordinaire se prépare en brûlant du soufre au contact de l'air et en faisant arriver l'acide sulfureux qui en résulte dans une chambre en plomb, en présence d'un corps oxydant et de la vapeur d'eau ; le corps oxydant cède de l'oxygène à l'acide sulfureux, qui se change en acide sulfurique. Autrefois, on employait comme corps oxydant l'azotate de potasse ; aujourd'hui, on se sert (de préférence) de l'acide azotique.

177. **Réactions.** — Quand on met de l'acide sulfureux en contact avec de l'acide azotique, l'acide sulfureux prend 1 équivalent d'oxygène à l'acide azotique, et se change en acide sulfurique, et l'acide azotique devient de l'acide hypoazotique.

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acide hypoazotique, sous l'action de la vapeur d'eau, se dédouble en acide azotique et en bioxyde d'azote.

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

Le bioxyde d'azote en contact avec l'oxygène de l'air reprend 2 équivalents d'oxygène à l'air et devient de l'acide hypoazotique.

$$AzO^2 + 2O = AzO^4.$$

(A son tour) l'acide hypoazotique se transforme en acide azotique et sert de nouveau à l'oxydation de l'acide sulfureux. Ces réactions, qui se reproduisent pendant toute la fabrication, font voir comment, avec une petite quantité d'acide azotique et de la vapeur d'eau, on peut faire passer des masses considérables de soufre à l'état d'acide sulfurique.

178. **Préparation des laboratoires.** — Dans les laboratoires on imite les réactions qui se passent dans la fabrication de l'acide sulfurique ordinaire de la manière suivante : dans un grand ballon de verre A (fig 62) on fait arriver par le tube K un courant d'acide sulfureux préparé en chauffant dans le matras B de la tournure de cuivre avec de l'acide sulfurique concentré ; et par le tube R on fait passer un courant de bioxyde d'azote, obtenu dans le flacon C, en faisant réagir sur de la tournure de cuivre de

l'acide azotique étendu d'eau. Un tube M sert à mettre l'intérieur du ballon en communication avec l'air, et un tube N amène la vapeur d'eau dans le ballon. En présence de l'air et de la vapeur

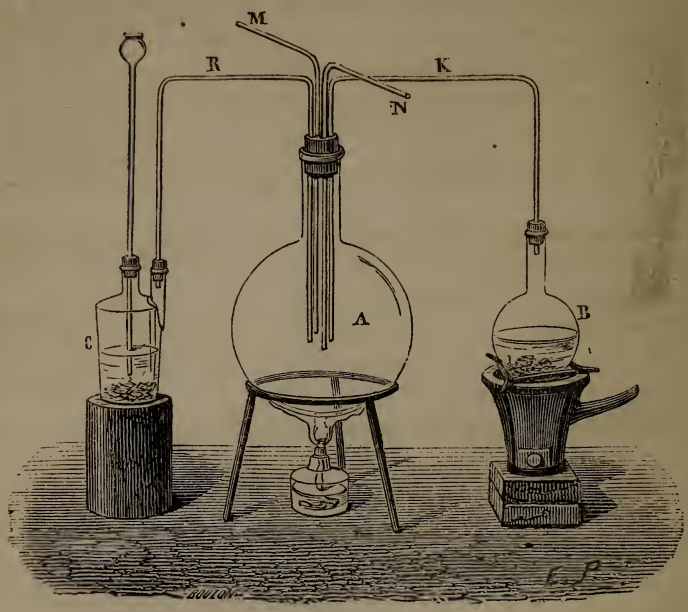

Fig. 62.

d'eau, le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique, lequel à son tour se change en acide azotique et en bioxyde d'azote. L'acide azotique réagit sur l'acide sulfureux et le fait passer à l'état d'acide sulfurique en perdant un équivalent d'oxygène. L'acide hypoazotique formé se transforme de nouveau en acide azotique et en bioxyde d'azote, et la même réaction se continue. En réalité, c'est l'oxygène de l'air qui, se combinant avec l'acide sulfureux, produit l'acide sulfurique. Le bioxyde d'azote est en quelque sorte une navette qui prend de l'oxygène à l'air et le porte sur le soufre. Tant qu'il reste de l'oxygène dans le ballon, le même bioxyde d'azote peut servir à transformer une quantité indéfinie d'acide sulfureux en acide sulfurique. Mais pour que la réaction ait lieu régulièrement, il faut faire arriver de la vapeur d'eau dans le ballon A et chauffer un peu ce dernier à l'aide d'une lampe à alcool ou de quelques charbons.

179. Accidents de fabrication. — Lorsque la vapeur d'eau n'arrive pas en quantité suffisante, la réaction change, les gaz acide sulfureux et acide hypoazotique agissent difficilement l'un sur l'autre. Il se produit alors des cristaux qui tapissent l'intérieur

du ballon sous forme de houppes cristallines. Dans le principe, on croyait que ces cristaux étaient inhérents à la fabrication de l'acide sulfurique ; aujourd'hui, on les regarde comme des accidents de préparation qu'on attribue au manque d'eau.

On évite le plus possible la formation de ces cristaux, parce que, s'ils ne rencontrent pas d'eau en quantité suffisante pour se décomposer, ils se dissolvent dans l'acide sulfurique en retenant une certaine quantité d'acide azoteux formé. D'après l'analyse qui en a été faite, on regarde les cristaux comme composés de 1 équivalent d'acide azoteux et de 2 équivalents d'acide sulfurique $AzO^3,2SO^3$.

180. Préparation industrielle de l'acide sulfurique. — Dans les arts, on prépare l'acide sulfurique en brûlant du soufre dans une espèce de four à boulanger dont la sole est en tôle, et on fait circuler cette vapeur de soufre dans une série de chambres de plomb dans lesquelles coule lentement de l'acide azotique en même temps qu'arrive de la vapeur d'eau.

181. Méthode anglaise actuellement en usage. — On fait brûler du soufre dans deux fourneaux accouplés A et B sur deux grandes plaques de tôle qu'on chauffe par un foyer placé au dessous (fig. 63). Lorsque la combustion du soufre a commencé, il n'est pas nécessaire de chauffer le soufre, la chaleur qui se développe suffit pour continuer sa combustion et même pour chauffer deux chaudières pleines d'eau qui doivent distribuer de la vapeur dans les chambres par un système de tubes partant du tube horizontal *ccc*. Pour que tout le soufre se convertisse en acide sulfureux, il faut toujours que la quantité d'air qu'on fait arriver sur le foyer soit en excès : 1 kilogramme de soufre exige de 5 à 7 mètres cubes d'air pour ne pas distiller. L'acide sulfureux produit se rend par un large tuyau dans une première chambre C, dans laquelle sont disposées de distance en distance de petites tablettes en plomb convenablement inclinées. Sur ces tablettes on fait couler lentement d'un réservoir V, de haut en bas, de l'acide sulfurique mêlé de produits nitreux provenant des résidus d'une opération précédente. De cette chambre, l'acide sulfureux, après avoir circulé au milieu de ce liquide tombant en cascades, pénètre, en même temps que de la vapeur d'eau, dans une première chambre E, appelée le premier tambour ; de cette première chambre, tout ce qui est à l'état de gaz passe par le tuyau F dans une seconde chambre ou deuxième tambour. C'est dans cette chambre que se trouvent des étagères en grès inattaquables à l'acide, sur lesquelles arrive en H de l'acide azotique, par courant intermittant provenant de bonbonnes placées extérieurement en G. Il se

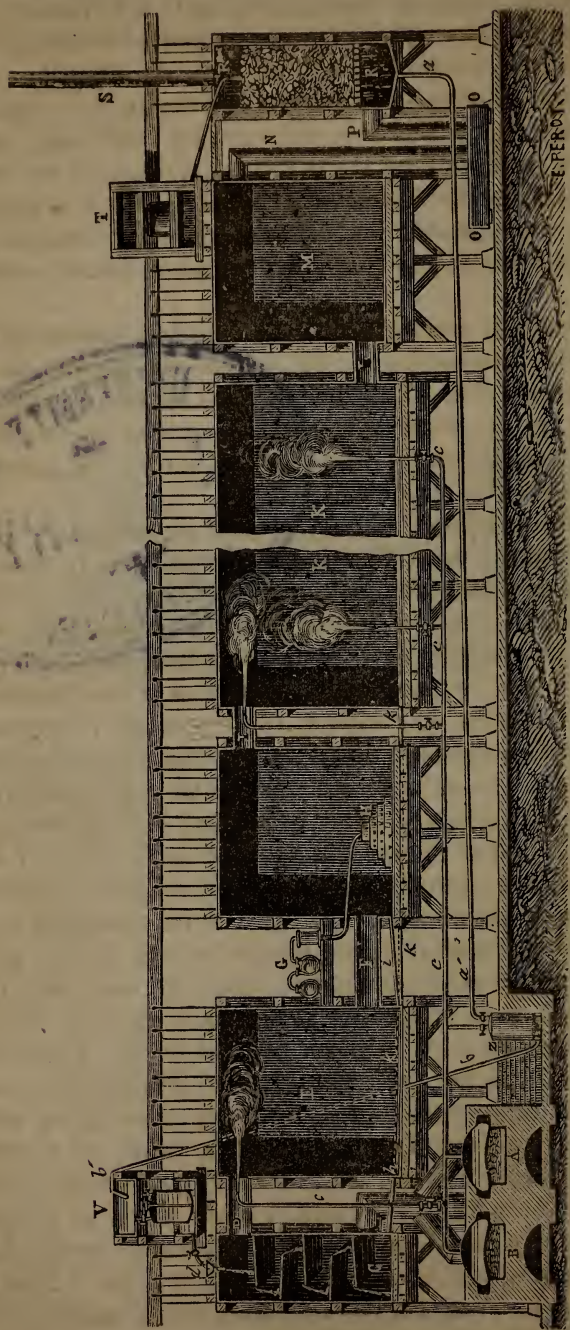

Fig. 63. — Méthode anglaise pour la préparation de l'acide sulfurique.

forme alors des gaz nitreux qui passent avec l'acide sulfureux dans la grande chambre KK, où se forme proprement dit l'acide sulfurique. A l'aide de tubes de plomb en *c*, *c*, *c*, on injecte de la vapeur d'eau, non-seulement à la partie inférieure de la chambre, mais même à la partie supérieure, dans la direction du gaz. Tout l'acide déjà formé dans les chambres précédentes arrive dans ce grand tambour par les tubes de communication *k*, *k*, *k*. Les gaz qui n'ont pas servi passent ensuite dans un tambour M servant de réfrigérant, et de là arrivent par un tuyau N dans un réservoir OO, où la partie liquide reste. Enfin, avant de passer dans la cheminée S, les traces d'acides sulfureux et d'azote non employées arrivent, par le tube P, dans une colonne RR' en plomb remplie de coke. Cette colonne, munie d'un faux fond R', reçoit de la partie supérieure en R de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses provenant d'un réservoir T. Le liquide chargé de toutes les vapeurs condensables descend, par le tube *aa*, dans un appareil d'où on le fait monter à l'aide d'une pression exercée par la vapeur dans le tube *bb'*, qui le conduit au réservoir V. De cette manière, aucune portion du liquide n'est perdue.

Dans certaines fabriques on a modifié la colonne RR', dans laquelle se trouve le coke, parce qu'elle présente un inconvénient ; il faut, en effet, faire couler dedans de l'acide sulfurique d'un réservoir T, par conséquent il faut faire monter de l'acide sulfurique pour le faire descendre ensuite. On remplace alors cette colonne par une série de bonbonnes qui communiquent entre elles à l'aide de tubes en caoutchouc. Les gaz circulent dans ces appareils avant d'arriver dans la cheminée. Pour effectuer plus rapidement la condensation, on injecte de la vapeur d'eau dans les quatre dernières bonbonnes. Par suite de ces précautions, les gaz inertes qui se répandent dans l'atmosphère sont sans inconvénient pour le voisinage. Toutes les chambres sont revêtues à l'intérieur de plomb, parce que ce métal n'est presque pas attaqué par l'acide sulfurique.

182. **Préparation par les pyrites.** — Depuis un certain nombre d'années on a remplacé, dans beaucoup de fabriques d'acide sulfurique, le soufre par le bisulfure de fer ou la pyrite, qui coûte meilleur marché. Quand on brûle des pyrites, on se sert de fours pouvant contenir 400 kilogrammes environ de pyrites concassées. Ces fours, qui ont une disposition particulière, sont chauffés beaucoup plus fortement. Vers 350° à 400°, les pyrites abandonnent leur soufre, et il reste du sesquioxyde de fer.

L'acide sulfureux produit serait semblable à celui qui provient du soufre, s'il n'y avait pas d'arsenic dans les pyrites et s'il ne se

formait pas de l'acide arsénieux. Pour éviter la présence de cet acide, on fait passer l'acide sulfureux dans un tube rempli d'eau, de manière à condenser le plus possible l'acide arsénieux avant de faire arriver le gaz dans les chambres.

183. **Acide des chambres.** — Lorsque l'acide sulfurique sort des chambres, il est loin d'avoir le degré de concentration de l'acide du commerce; il marque environ 52° ou 53° à l'aréomètre Baumé. On le concentre alors dans des chaudières de plomb à large surface, reposant sur des plaques de fonte, jusqu'à ce qu'il marque 60° à l'aréomètre. L'acide, dans cet état, bout entre 200° et 210°; mais, à une plus haute température, le plomb serait attaqué. On distille ensuite l'acide dans des cornues de verre ou de platine pour l'amener à marquer 66° à l'aréomètre.

L'expérience a appris que l'acide sulfurique mêlé d'acide azotique attaque moins le plomb que l'acide sulfurique pur.

184. **Propriétés physiques de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique ordinaire est un liquide incolore et inodore, ne laissant pas sensiblement dégager de vapeur à la température ordinaire. Il a une consistance oléagineuse, de là son nom d'*huile*. Comme dans le principe on le préparait à l'aide du sulfate de fer, qu'on appelle *vitriol vert*, on lui a conservé dans le commerce le nom d'*huile de vitriol*. L'acide sulfurique pur ne contenant qu'un équivalent d'eau, a pour densité 1,847; il marque 66° à l'aréomètre Baumé. On trouve aussi dans le commerce l'acide sulfurique tel qu'il sort des chambres de plomb, marquant 52° ou 53° à l'aréomètre. Cet acide contient $\frac{1}{3}$ d'eau et $\frac{2}{3}$ d'acide; il est meilleur marché, parce qu'il n'a pas subi de concentration. L'acide sulfurique ordinaire bout à 325° et se congèle à — 34°. L'ébullition de cet acide se fait avec des soubresauts capables de projeter le liquide; on évite en partie cet inconvénient en ajoutant à l'acide que l'on veut distiller de petits morceaux de platine ou des corps inattaquables par l'acide sulfurique. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique varie avec la quantité d'eau qu'il renferme; très-étendu, cet acide peut bouillir à 100°.

185. **Propriétés chimiques.** — L'acide sulfurique est un des acides les plus énergiques; il rougit fortement la teinture de tournesol. Quand on fait passer les vapeurs d'acide sulfurique sur des corps chauffés au rouge, l'acide se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

1° *Action des métalloïdes.* Si l'on fait arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un courant d'hydrogène et d'acide sulfurique, une décomposition a lieu; selon les températures et la quantité, il se produit de l'acide sulfureux oud u soufre et de l'eau.

Réaction. $SO^3,HO+H=2HO+SO^2$.

Lorsque l'hydrogène est en excès, on a un dépôt de soufre.

Réaction. $SO^3,HO+3H=4HO+S$.

Si la température est inférieure à celle où l'acide sulfhydrique se décompose, il se produit de l'eau et de l'acide sulfhydrique.

Réaction. $SO^3,HO+4H=4HO+HS$.

Quand on fait passer de l'acide sulfurique sur du charbon porté au rouge, vers 300°, il se fait de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Réaction. $2(SO^3,HO)+C=2SO^2+CO^2+2HO$.

C'est sur cette réaction que l'on s'appuie lorsqu'on prépare de l'acide sulfureux par le charbon et l'acide sulfurique.

2° *Action des métaux.* Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique. L'or et le platine sont sans action sur lui; mais le plomb, le cuivre, le mercure, l'argent décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux. Il se produit en même temps des oxydes qui s'unissent avec la portion d'acide non décomposé,

Réaction. $Cu+2(SO^3,HO)=CuO,SO^3+SO^2+2HO$.

Certains métaux, comme le zinc, le fer et ceux qui décomposent l'eau à froid, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, donnent lieu à un dégagement d'hydrogène et à la formation d'un sulfate.

Réaction. $Zn+SO^3,HO=ZnO,SO^3+H$.

3° *Action des matières organiques.* L'acide sulfurique a une telle affinité pour l'eau qu'il tend à décomposer les matières organiques à l'effet d'en prendre les éléments. Ainsi, quand on trempe une allumette dans de l'acide sulfurique, elle se carbonise immédiatement. Introduit dans l'estomac, l'acide sulfurique en altère le tissu en mettant le carbone en liberté; c'est un poison énergique. Lorsqu'on fait couler de l'acide sulfurique dans un vase quelconque, on doit éviter le contact d'un corps organique, comme de la paille, du bois, parce que l'acide devient noir et paraît impur à cause du charbon qui se trouve mis en liberté. Quand on écrit sur du papier avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique, les caractères apparaissent promptement, surtout si on chauffe un peu le papier. A mesure, en effet, que l'eau s'évapore, l'acide devient libre et réagit sur les éléments de la matière organique. C'est à cause de cette propriété qu'on emploie quelquefois l'acide sulfurique étendu comme encre sympathique. L'acide sulfurique pur en dissolution dans l'eau est limpide en général, mais il devient trouble si l'eau contient des sels ou des matières organiques.

4° *Action de l'eau.* Lorsqu'on mêle de l'eau avec de l'acide sulfurique à volume égal, la température peut s'élever jusqu'à 100°. Pour éviter toute projection de l'acide, il faut verser ce dernier peu à peu sur l'eau, en ayant soin d'agiter le mélange. L'inverse donne quelquefois lieu à une véritable explosion. Si l'on met 4 parties de glace en poids avec 1 partie d'acide sulfurique, il se fait un abaissement de température qui va jusqu'à — 20°. Dans cette réaction, il y a dégagement de chaleur due à la combinaison de l'eau avec l'acide, et absorption de chaleur résultant de la fusion de la glace.

L'acide sulfurique forme avec l'eau des combinaisons définies. En effet, lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique avec de l'eau, il y a toujours contraction de volume. Le volume de l'acide étendu est moindre que la somme des volumes employés. Il se produit des hydrates à proportions définies : ainsi on trouve l'hydrate à 2 équivalents d'eau $SO^3,2HO$ et l'hydrate à 3 équivalents d'eau $S^3O,3HO$. Ces hydrates sont bien des combinaisons, car on constate un maximum de contraction lorsque l'eau ajoutée à l'acide ordinaire correspond à un acide ayant 2 et 3 équivalents d'eau. L'hydrate $SO^3,2HO$ peut se prendre en cristaux à une température voisine de 0° ; il peut se conserver sous cette forme jusqu'à 8°,5. Autrefois cet acide a donné lieu à des procès ; de l'acide sulfurique expédié en hiver est arrivé solide dans les bonbonnes, on ne pouvait en tirer partie.

186. **Impuretés de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique ordinaire étant préparé dans des chambres de plomb, peut contenir du sulfate de plomb, qui est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. Pour constater sa présence, il suffit d'étendre d'une grande quantité d'eau un peu d'acide ; s'il y a du plomb, il se fait un liquide trouble, et la matière qui se précipite est du sulfate de plomb. On peut s'en assurer en ajoutant à la liqueur de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque, qui colore en noir ou en brun les sels de plomb, selon les quantités. La présence du sulfate de plomb pourrait ne pas être accusée par l'hydrogène sulfuré, si la liqueur était acide. Ainsi, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à de l'acide sulfurique contenant du sulfate de plomb, l'hydrogène sulfuré ne produit plus de précipité. Pour éviter cette erreur, on étend d'une grande quantité d'eau l'acide avant d'ajouter de l'hydrogène sulfuré. Cette observation trouve son application dans le blanchiment, parce que là on fait usage d'un peu d'acide sulfurique ; si l'acide sulfurique contenait du plomb, il pourrait produire des accidents de couleur en impression.

L'acide sulfurique étant fabriqué au contact de l'acide azotique, peut contenir des vapeurs nitreuses. On s'en assure en versant quelques gouttes d'acide sulfurique dans une dissolution d'indigo. S'il y a de l'acide azotique ou des vapeurs nitreuses, l'indigo sera décoloré. On ne peut pas faire de carmin d'indigo avec de l'acide sulfurique contenant des produits nitreux; on éprouverait une perte réelle par la destruction de l'indigo. Les vapeurs nitreuses dans l'acide sulfurique ne nuisent pas lorsqu'il s'agit de préparer du chlore ou une foule d'autres produits; mais dès qu'il faut dissoudre de l'indigo ou faire une couleur, elles peuvent les détruire. On constate encore la présence de l'acide nitrique et des vapeurs nitreuses dans l'acide sulfurique, en y ajoutant une solution de sulfate de protoxyde de fer; s'il y a de l'acide nitrique, la liqueur prend une teinte rougeâtre, parce que le fer se trouve suroxydé. L'acide de Nordhausen renferme souvent du sulfate de fer entraîné mécaniquement dans la distillation; on en reconnaît la présence en faisant évaporer sur une lame de platine un peu d'acide sulfurique, et en traitant le résidu par une dissolution de prussiate jaune de potasse qui colore en bleu les sels de fer. L'acide sulfurique contient aujourd'hui assez souvent de l'arsenic, parce que la majeure partie de cet acide est préparée avec les pyrites de fer, depuis que le soufre est devenu cher. On constate la présence de l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh, ou bien on ajoute à l'acide étendu d'eau de l'hydrogène sulfuré qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure jaune d'arsenic. Quand on emploie l'acide sulfurique pour constater un empoisonnement par l'arsenic ou pour préparer l'acide tartrique, l'acide acétique et les autres produits qui servent à l'alimentation, il est nécessaire de connaître son état de pureté.

187. Distillation de l'acide sulfurique. — Dans les arts on distille l'acide sulfurique dans des cornues de platine, et on fait arriver le liquide plus riche en acide dans des vases appelés *touries, bonbonnes* ou *dames-jeannes*. Dans les laboratoires, on distille l'acide sulfurique dans des cornues de verre qu'on fait reposer sur une grille, et on chauffe latéralement le liquide par la partie supérieure, pour éviter les soubresauts. L'acide distille, et dans la cornue on trouve, à la fin de l'opération, un résidu impur et presque solide. Dans cette distillation (fig. 64) on ne peut pas employer de bouchons ordinaires, qui se trouveraient corrodés; on introduit le col de la cornue A dans un ballon-récipient B, de manière qu'il déverse le liquide dans la partie du vase entourée d'eau froide.

Lorsqu'on veut se débarrasser des produits nitreux, on ajoute à

l'acide, avant la distillation, un peu de sulfate d'ammoniaque qui détruit l'acide hypoazotique et l'acide azoteux ; l'azote et le protoxyde d'azote qui résultent de cette décomposition se dégagent.

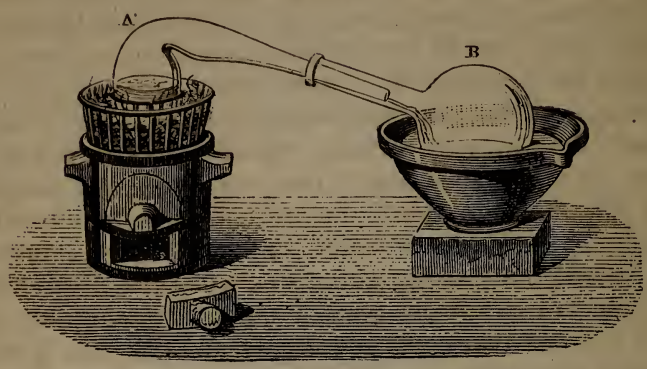

Fig. 64.

Pour purifier l'acide sulfurique arsenical, on peut, avant la distillation, y ajouter un peu de sulfure de baryum ; il se forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic, insolubles dans les acides.

188. **Composition.** — On détermine la composition de l'acide sulfurique en faisant bouillir dans de l'acide azotique un poids connu de soufre, 5 grammes par exemple. On ajoute ensuite au mélange un certain poids d'oxyde de plomb, puis on calcine le composé pour chasser l'acide azotique en excès. On a de cette manière un mélange de sulfate de plomb anhydre et d'oxyde de plomb en excès ; on pèse le produit. De la différence entre le poids total et celui du soufre on déduit la quantité d'oxygène absorbé, et par suite, la quantité d'acide sulfurique formé.

On a trouvé ainsi que sur 100 parties d'acide sulfurique il y a 40 de soufre et 60 d'oxygène. On pourrait craindre que par l'ébullition il ne se perdît une petite quantité d'acide sulfurique ; mais on peut contrôler cette expérience par la suivante. On décompose par la chaleur un poids connu d'acide sulfurique anhydre. On recueille le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène qui en résulte sous une éprouvette, puis on introduit dans le produit gazeux une dissolution de potasse ; le volume se trouve réduit au tiers ; par suite, on constate qu'il y a 2 volumes d'acide sulfureux absorbés et 1 volume d'oxygène libre.

On détermine la proportion d'eau contenue dans l'acide sulfurique en versant un poids connu de cet acide sur un poids excédant d'oxyde de plomb, on calcine le mélange, et la perte du

poids représente le poids de l'eau contenue dans l'acide. On a trouvé de cette manière que l'acide sulfurique ordinaire contient 18 pour cent d'eau.

189. **Usages de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique est employé dans la préparation de presque tous les acides. On le fait intervenir dans la fabrication de l'alun, dans la formation des sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de fer, de cuivre, de zinc, d'alumine, etc. On en consomme beaucoup pour le décapage du fer, le dérochage du cuivre, l'affinage de l'or et de l'argent. Il sert à dissoudre l'indigo et quelques matières colorantes, à épurer les huiles, à colorer certains bois, à fabriquer la garancine, le cirage, le sucre de glucose, le collodion. On l'emploie aussi pour gonfler les peaux, extraire l'acide stéarique du suif, pour conserver les pieux, coaguler le sang, etc. En médecine, étendu de beaucoup d'eau ou mêlé d'alcool, il est quelquefois employé en limonade comme tempérant ou comme hémostatique. Son contre-poison est la magnésie. En agriculture, on s'en sert pour attaquer les os. Sans acide sulfurique on ne pourrait pas faire de chlorure de chaux, qui sert à la désinfection, parce qu'on ne pourrait pas préparer d'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique est une source indirecte d'oxygène. Depuis quelques années on fait avec lui des bisulfates qu'on emploie quand il faut oxyder un corps à une température où l'acide sulfurique serait décomposé. Ainsi, quand on veut imprimer du bleu de France sur un tissu, on remplace l'acide tartrique par le bisulfate de potasse ou de soude. Les bisulfates considérés comme acides sont plus fixes et moins énergiques que l'acide sulfurique. Dans l'analyse chimique, l'acide sulfurique sert comme réactif des sels de baryte et de strontiane.

SÉRIE THIONIQUE

190. **Historique.** — Les acides de la série thionique, composés de soufre et d'oxygène, ont une analogie complète de propriétés, mais ils ne présentent qu'une importance théorique. Le plus remarquable de ces acides est l'acide hyposulfureux S^2O^2, parce qu'il sert à former l'hyposulfite de soude, qu'on emploie dans les papeteries comme antichlore et dans la photographie comme dissolvant des chlorure, bromure et iodure d'argent.

191. **Acide hyposulfureux** (S^2O^2). — L'acide hyposulfureux est de l'acide sulfureux combiné avec du soufre ; on n'a pas encore pu l'isoler. Pour obtenir cet acide à l'état d'hyposulfite de soude, on fait passer de l'acide sulfureux en excès sur du carbonate de

soude, ce qui donne du bisulfite de soude, puis on fait bouillir ce bisulfite avec du soufre; on obtient ainsi l'hyposulfite de soude NaO, S^2O^2.

192. **Acide hyposulfurique** (S^2O^5). — L'acide hyposulfurique est une combinaison d'acide sulfureux SO^2 et d'acide sulfurique SO^3. On le prépare en faisant arriver un courant d'acide sulfureux dans de l'eau contenant du bioxyde de manganèse réduit en poudre; le bioxyde de manganèse cède une partie de son oxygène à l'acide sulfureux, qui passe à l'état d'acide hyposulfurique; il se forme un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse; on ajoute à la liqueur de la baryte, qui déplace le protoxyde de manganèse, on obtient ainsi du sulfate de baryte insoluble et de l'hyposulfate de baryte soluble; on filtre la liqueur, puis on ajoute avec précaution, dans la dissolution d'hyposulfate de baryte, un peu d'acide sulfurique; on filtre de nouveau le mélange et on obtient un liquide qui contient l'acide hyposulfurique S^2O^5. Pour le concentrer, on l'évapore sous le récipient de la machine pneumatique. Si l'on chauffait cet acide, on le décomposerait immédiatement en acide sulfureux et en acide sulfurique.

193. **Acide hyposulfurique monosulfuré** (S^3O^5). — L'acide hyposulfurique monosulfuré n'est rien autre chose que de l'acide hyposulfurique combiné avec du soufre; on l'obtient en faisant bouillir du soufre avec une dissolution de bisulfite de baryte; il se forme de l'hyposulfate de baryte. Pour séparer l'acide, il suffit d'ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique qui précipite la baryte à l'état de sulfate. On filtre la liqueur et on la concentre sous le récipient de la machine pneumatique. Par la chaleur, cet acide se détruit très-facilement, il se forme un dépôt de soufre et des équivalents égaux d'acide sulfureux et d'acide sulfurique.

194. **Acide hyposulfurique bisulfuré** (S^4O^5). — Cet acide est formé d'un équivalent d'acide sulfureux, d'un équivalent d'acide sulfurique, et de deux équivalents de soufre. On le prépare en dissolvant de l'iode dans de l'hyposulfite de baryte, il se forme de l'iodure de baryum et de l'hyposulfate bisulfuré de baryte. Ce dernier est moins soluble que l'iodure de baryum, on peut donc le séparer en le faisant cristalliser, on décompose ensuite l'hyposulfate bisulfuré de baryte par l'acide sulfurique, on filtre la liqueur pour enlever le sulfate de baryte insoluble, et on évapore le liquide sous le récipient de la machine pneumatique.

195. **Usages.** — De tous les sels formés par l'acide hyposulfureux, le plus en usage est l'hyposulfite de soude; on l'a essayé en teinture comme mordant; en le mêlant avec de l'alun, il se

formait de l'hyposulfite d'alumine; malheureusement, les ouvriers sont incommodés dans son emploi par l'acide sulfureux provenant de la décomposition de l'hyposulfite d'alumine.

COMBINAISONS DU SOUFRE ET DE L'HYDROGÈNE

Le soufre forme avec l'hydrogène deux combinaisons : le *protosulfure d'hydrogène,* connu sous les noms d'*acide sulfhydrique*, d'*hydrogène sulfuré*, et le *bisulfure d'hydrogène.*

ACIDE SULFHYDRIQUE (HS = 17)

196. Historique. — Lorsqu'on porte à une température élevée un mélange de soufre et d'alcali, on obtient un produit qui s'altère à l'air et qui, à l'intérieur, présente la couleur du foie; c'est ce qu'on appelle le *foie de soufre.*

Scheele, en traitant ce corps par un acide, obtint le dégagement d'un gaz rappelant l'odeur des œufs pourris, jouissant de la propriété de noircir du papier imprégné d'acétate de plomb. Berthollet analysa ce corps et le trouva composé de soufre et d'hydrogène, c'est pourquoi on lui donna successivement les noms d'*hydrogène sulfuré*, d'*acide sulfhydrique*, d'*acide hydrosulfurique.* Ce gaz se dégage spontanément de certaines eaux sulfureuses, il se produit dans les éruptions volcaniques, dans les décompositions des matières animales, parce qu'elles renferment presque toujours du soufre. Ainsi, dans les égoûts de Paris, on a trouvé des stalactites de soufre, par suite de la combustion de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique par l'oxygène de l'air.

197. Préparation de l'acide sulfhydrique. — En général, pour préparer l'hydrogène sulfuré, il faut traiter un sulfure par un acide. On ne peut pas combiner directement le soufre avec l'hydrogène, parce que l'hydrogène sulfuré se décompose à une température élevée.

Les sulfures naturels ne sont pas tous propres à la préparation de ce gaz : ainsi le sulfure de mercure traité par l'acide chlorhydrique ne donne pas d'hydrogène sulfuré, parce qu'il est inattaquable par cet acide. On doit prendre les sulfures des métaux très-oxydables ou des métaux formant des bases énergiques. Les sulfures d'or, d'argent, de platine ne peuvent pas servir. Quand on traite le bisulfure de fer ou la *pyrite* par l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de gaz; mais si l'on attaque le protosulfure de fer par l'acide chlorhydrique, on donne lieu immédiatement à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Cette réaction tient à ce que le

protosulfure de fer engendre une base. On peut employer le bisulfure de fer, à la condition de lui enlever un équivalent de soufre, en le faisant bouillir, par exemple, avec une dissolution de carbonate de soude. On obtient ainsi un sulfure double de sodium et de fer, qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne de l'hydrogène sulfuré. On doit rejeter la pyrite de fer naturelle, parce qu'elle est arsenicale; en même temps qu'on préparerait de l'hydrogène sulfuré, on engendrerait de l'hydrogène arsénié qui est très-vénéneux.

1° *Préparation par le sulfure d'antimoine.* Dans les laboratoires on prépare l'hydrogène sulfuré en chauffant doucement dans un petit matras du sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique concentré; il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage. On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant un peu d'eau, à l'effet d'absorber le gaz acide chlorhydrique qui a pu être entraîné

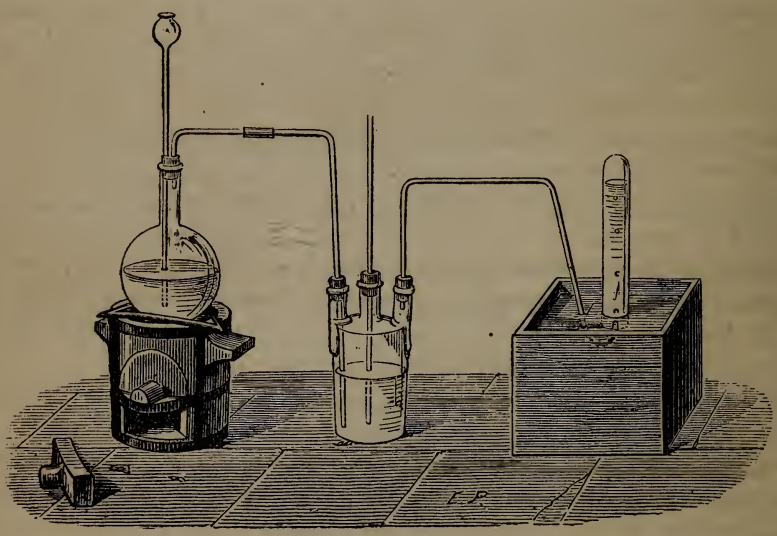

Fig. 65.

(fig. 65), et on recueille l'hydrogène sulfuré sur la cuve à mercure ou mieux sur de l'eau salée, qui en dissout peu.

2° *Par le protosulfure de fer.* On prépare encore l'hydrogène sulfuré en traitant dans un flacon à hydrogène le protosulfure de fer par l'acide chlorhydrique (fig. 66); ce protosulfure de fer s'obtient en chauffant dans une cuiller de fer de la limaille de fer avec du soufre; on détache ensuite de la cuiller le protosulfure de fer formé. Mais avec ce composé on engendre presque

toujours un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène, parce qu'il reste du fer non attaqué par le soufre.

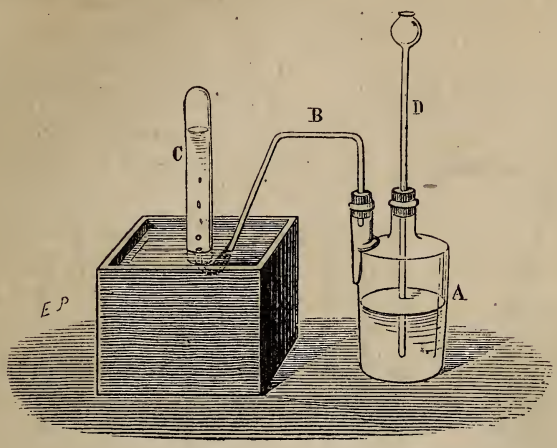

Fig. 66.

Réactions. Quand on traite le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique, on obtient du sesquichlorure d'antimoine et de l'acide sulfhydrique :

$$Sb^2S^3+3HCl=Sb^2Cl^3+3HS.$$

Lorsqu'on traite le sulfure de fer par le même acide, on produit du protochlorure de fer ou du sesquichlorure, selon les corps, et de l'hydrogène sulfuré :

$$FeS+HCl=FeCl+HS,$$
$$\text{ou } Fe^2S^3+3HCl=Fe^2Cl^3+3HS.$$

198. **Dissolution d'hydrogène sulfuré.** — On prépare une dissolution d'hydrogène sulfuré en chauffant dans un ballon un mélange de sulfure d'antimoine et d'acide chlorhydrique, et en faisant passer le gaz dans une série de flacons remplis à moitié d'eau distillée (fig. 67).

Dans le premier flacon on ajoute un peu de sel afin de dissoudre le moins possible de gaz par le lavage. Quand on veut une dissolution d'hydrogène sulfuré limpide, on recueille le gaz dans de l'eau désaérée, c'est-à-dire de l'eau qui a bouilli ; autrement, la dissolution s'altère très-vite, elle devient louche. On peut se rendre compte de la modification qui se produit en faisant passer un mélange d'hydrogène sulfuré et d'air atmosphérique sur de l'amadou : on voit bientôt de la fumée s'échapper. Cette décom-

position est le résultat de l'action de l'oxygène de l'air sur l'hydrogène sulfuré provoqué par la présence de l'amadou.

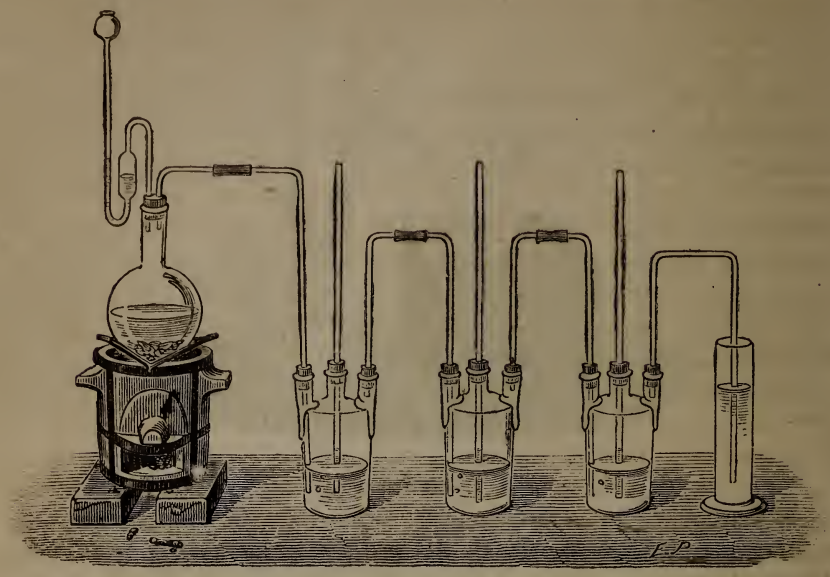

Fig. 67.

199. **Préparation par les sulfures des métaux alcalins.** — On pourrait préparer de l'hydrogène sulfuré à l'aide des sulfures de calcium, de baryum, de strontium, de plomb et d'un acide. Le sulfure de calcium s'obtiendrait en chauffant à une température élevée un mélange de plâtre (sulfate de chaux) et de charbon pilé, l'acide sulfurique cède de son oxygène au charbon qui se dégage sous forme d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et il reste du sulfure de calcium à l'état de pâte noire.

Quand on emploie un sulfure alcalin tel que le sulfure de calcium, de baryum, etc., un courant d'acide carbonique suffit pour donner lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans les eaux chargées de matières organiques, s'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, généralement c'est le gaz acide carbonique qui le chasse.

200. **Propriétés physiques de l'hydrogène sulfuré.** — Le gaz acide sulfhydrique est incolore, son odeur est fétide, elle rappelle celle des œufs pourris ; il a pour densité 1,1912. Cet acide est peu soluble dans l'eau : en effet, l'eau en dissout environ 3 fois son volume, l'alcool en dissout 6 fois plus, mais l'eau chargée de sel marin en dissout très-peu.

L'hydrogène sulfuré est liquéfiable sous une pression de 17 atmosphères ; on l'obtient à l'état liquide, en abandonnant dans un

tube de verre fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène HS^2; ce liquide se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique. Si le verre est assez résistant, le gaz se liquéfie et l'excès de soufre se dépose sous forme de cristaux octaédriques; l'acide liquéfié devient solide à — 80°.

201. **Propriétés chimiques.** — L'acide sulfhydrique est un acide faible, c'est même à cause de cela qu'on le nomme souvent *hydrogène sulfuré*. Il rougit le tournesol en rouge vineux; il brûle avec une flamme bleue en se transformant en eau et en acide sulfureux. Cependant, lorsqu'on l'enflamme sous une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois, à cause de la combustion imparfaite du soufre; à l'air, l'hydrogène sulfuré brûle sans résidu. Dans les fabriques où ce gaz se produit en grande abondance, on a beaucoup de peine à le brûler; il faut le faire arriver sous forme de filet assez étroit pour qu'il s'enflamme. Lorsqu'on fait brûler le gaz acide sulfhydrique dans l'oxygène pur, il y a détonation.

1° *Action des métalloïdes.* Lorsque dans une dissolution d'acide sulfhydrique on verse du chlore, il se produit bientôt un dépôt de soufre par suite de la décomposition qui a lieu, de l'acide chlorhydrique se dégage : $HS + Cl = HCl + S$. C'est sur cette réaction qu'est fondé l'emploi du chlore comme contre-poison de l'hydrogène sulfuré. Le brome et l'iode donnent lieu également à un dépôt de soufre; il faut très-peu de ces deux corps pour produire la décomposition. Un excès de brome, en se combinant, ferait disparaître le dépôt de soufre. Ce qui cause le plus souvent l'altération de l'acide sulfhydrique, quand on le met en contact avec le brome du commerce, c'est parce que ce dernier contient presque toujours de l'acide nitrique ou des vapeurs nitreuses. Lorsque dans une dissolution d'acide sulfhydrique on ajoute peu à peu de l'acide azotique nitreux, l'action est quelquefois si énergique que le vase en est brisé avec production de lumière.

Par voie sèche on peut décomposer l'acide sulfhydrique à l'aide du chlore, du brome et de l'iode. En effet, quand on fait passer du chlore sous une éprouvette pleine d'hydrogène sulfuré sec, un dépôt de soufre a lieu, et il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. Si, sous l'éprouvette pleine d'hydrogène sulfuré, on casse une ampoule remplie de brome, le gaz fumant qui sort est de l'acide bromhydrique. Avec l'iode on produit le même effet.

2° *Action de l'acide sulfureux.* L'acide sulfureux décompose l'hydrogène sulfuré en présence de la vapeur d'eau. En effet, si l'on fait passer un courant d'acide sulfureux sec sous une éprouvette contenant de l'acide sulfhydrique desséché par du chlorure

de calcium, par exemple, les deux gaz n'exercent pas d'action l'un sur l'autre ; mais si l'on ajoute une trace de vapeur d'eau, en introduisant sous l'éprouvette un papier humide, une réaction a lieu, il se fait un dépôt de soufre et il y a production d'eau.

3° *Action des métaux.* Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur la plupart des métaux portés à une certaine température, le gaz se trouve décomposé ; quelques métaux l'attaquent à froid. Cependant l'hydrogène sulfuré est sans action sur les métaux qui jouent le rôle d'élément électro-négatif, comme l'or, le platine. Quand un métal agit sur ce gaz, il se forme un sulfure ; si le métal est alcalin, il peut se faire un sulfhydrate de sulfure, comme le sulfhydrate de sulfure de potassium.

4° *Action des oxydes.* L'acide sulfhydrique décompose, en général, les oxydes métalliques en formant des sulfures qui varient de couleur. Ainsi les sels de plomb, d'argent, de cuivre en dissolution sont précipités à l'état de sulfures noirs par l'hydrogène sulfuré. Quelques-uns de ces sulfures sont utilisés dans la peinture, comme les sulfures de cadmium, de mercure, etc.

5° *Action sur l'économie animale.* L'acide sulfhydrique exerce une action délétère sur l'économie animale. Un centimètre cube de ce gaz sous une cloche suffit pour tuer un oiseau. Dans les égouts, les ouvriers meurent quelquefois subitement de la maladie appelée *maladie de plomb*, qui est produite par l'action du gaz acide sulfhydrique. On combat ce gaz à l'aide du chlore. Pour cela, on jette du chlorure de chaux dans les endroit où l'hydrogène sulfuré se trouve en abondance, comme dans les fosses d'aisance.

202. **Causes de la présence de l'hydrogène sulfuré dans la nature.** — L'acide sulfhydrique existe dans l'atmosphère ; il se manifeste par l'altération des peintures renfermant des sels de plomb. Deux causes principales concourent à sa production : la putréfaction des matières organiques et animales et la décomposition des sulfates naturels. Quand on chauffe un petit morceau de plâtre avec du charbon, de manière à le transformer en sulfure, si l'on ajoute un peu d'eau au mélange, on constate, à l'aide d'un morceau de papier imbibé d'acétate de plomb, qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, car le papier exposé à la vapeur qui se produit devient noir. Cette production de sulfure peut se faire à froid avec le concours des matières organiques. Dans l'eau de mer, à l'embouchure des fleuves, il y a toujours des sulfates qui se changent en sulfures, par suite de la présence de matières organiques en décomposition ; c'est à cause de cela qu'il s'y fait un dégagement permanent d'hydrogène sulfuré. Près des ports de mer, les matières fécales sont presque toujours versées dans l'eau

à très-peu de distance des habitations : aussi ces immondices, n'étant pas déplacés suffisamment par l'eau, s'accumulent sous forme de substances organiques en décomposition ; par suite, si le sol contient des sulfates, il se fait des sulfures qui, au contact de l'eau, engendrent de l'hydrogène sulfuré. A différents points du port de Marseille on constate l'existence de sulfures et plus loin de sulfates, selon la présence ou l'absence de matières organiques en quantité suffisante. Ce qui empêche quelquefois de faire de l'alcool avec le résidu du sucre de betterave, c'est la *vinasse*, qui altère les sulfates contenus dans les dissolutions.

A Paris, le sol paraît noir lorsqu'on le remue ; cette couleur est due au plâtre et au fer qu'il contient. Sous l'influence de matières organiques en décomposition, le sulfate de chaux se transforme en sulfure, et au contact du fer il se produit du sulfure noir de fer.

203. **Composition de l'hydrogène sulfuré.** — Sur une petite cuve à mercure on place une cloche courbe remplie d'un volume déterminé d'hydrogène sulfuré (fig. 68), puis on fait passer en A un petit morceau d'étain que l'on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool. L'étain se combine avec le soufre de l'acide sulfhydrique et l'hydrogène devient libre. On remarque, après l'opération, que le volume du gaz n'a pas changé, on en conclut qu'un volume de gaz acide sulfhydrique renferme un volume égal d'hydrogène.

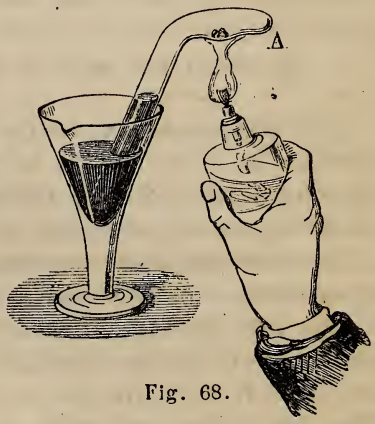

Fig. 68.

Dans cette expérience, on ne peut pas employer le potassium à la place de l'étain, parce qu'il se formerait un sulfure de potassium qui se combinerait à l'acide sulfhydrique non décomposé. On reconnaît que tout l'hydrogène sulfuré est décomposé par l'étain, en introduisant sous la cloche un fragment de potasse humecté. S'il reste de l'acide, il est absorbé par la potasse, et le volume du gaz diminue.

204. **Composition en centièmes déduite de la densité.** — Désignons par x et y les quantités d'hydrogène et de soufre contenues dans 100 parties d'hydrogène sulfuré. 1,1912 étant la densité de l'hydrogène sulfuré, 0,0692 celle de l'hydrogène et 1,122 la demi-densité de la vapeur de soufre, on pose l'égalité suivante :

$$\frac{1,1912}{0,0692} = \frac{100}{x}, \text{ d'où } x = 5,09,$$

ce qui représente la quantité d'hydrogène renfermée dans 100 parties d'acide sulfhydrique. On trouverait, par une égalité semblable, le nombre 94,11 pour la quantité de soufre contenu.

205. **Usages de l'acide sulfhydrique.** — L'acide sulfhydrique en dissolution sert dans les laboratoires comme réactif pour distinguer les sels métalliques par la couleur des précipités. Ce gaz est la base des eaux minérales sulfureuses. Les eaux d'Aix-la-Chapelle, de Bagnères, de Baréges, d'Enghien en contiennent suffisamment pour avoir des propriétés thérapeutiques. Le réactif qui décèle le mieux la présence de l'hydrogène sulfuré est le papier dit *papier de plomb*, c'est-à-dire du papier peint avec une dissolution d'acétate de plomb; il noircit au contact de ce gaz.

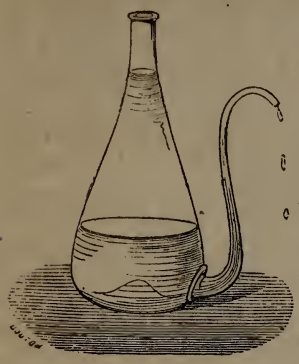

Fig. 69.

On conserve bien l'hydrogène sulfuré dans un récipient florentin bouché à l'aide d'un bouchon de liége (fig. 69).

BISULFURE D'HYDROGÈNE ($HS^2 = 33$)

206. **Préparation.** — On prépare le bisulfure d'hydrogène en traitant un bisulfure ou un polysulfure alcalin par l'acide chlorhydrique; il se forme un chlorure métallique et du bisulfure d'hydrogène liquide. Pour le succès de l'opération, on verse peu à peu une dissolution de bisulfure de calcium ou de potassium dans de l'acide chlorhydrique, on obtient ainsi, en agitant le mélange, une liqueur laiteuse que l'on verse ensuite dans un grand entonnoir dont on a bouché le tube. Au bout de peu de temps, le bisulfure d'hydrogène se réunit dans la partie étroite sous la forme d'un liquide jaunâtre; on le sépare en débouchant l'ouverture de manière à ne laisser passer que la partie jaune.

207. **Bisulfure de calcium.** — Le bisulfure de calcium, dont on se sert ordinairement pour préparer le sulfure d'hydrogène, s'obtient en faisant bouillir pendant une heure environ une dissolution de chaux éteinte avec du soufre; on a ainsi un liquide jaunâtre formé de bisulfure et de trisulfure de calcium.

208. **Propriétés du bisulfure d'hydrogène.** — Le bisulfure d'hydrogène ou l'hydrogène bisulfuré, analogue à l'eau oxygénée, est une liqueur jaunâtre d'une odeur fétide. Il se décompose très-facilement au contact de l'eau et même de l'air, en laissant dégager le gaz hydrogène sulfuré et en donnant lieu à un dépôt

de soufre. On le conserve assez bien en le mêlant avec de l'acide chlorhydrique concentré. Sa composition n'est pas bien déterminée.

209. **Usages.** — On s'en sert pour obtenir de l'hydrogène sulfuré liquide, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

SÉLÉNIUM (Se = 39,61). TELLURE (Te = 64)

210. **Historique.** — Le sélénium et le tellure sont deux métaux qu'on range parmi les métalloïdes à cause de leur analogie avec le soufre; comme lui ils se combinent avec l'oxygène et avec l'hydrogène.

Le sélénium avec l'oxygène forme l'acide sélénieux SO^2, et l'acide sélénique SO^3.

Le tellure avec l'oxygène forme l'acide tellureux TeO^2 et l'acide tellurique TeO^3. Le sélénium et le tellure se combinent également avec l'hydrogène pour former les acides sélénhydrique HSe et tellurhydrique HTe. Ces deux métaux sont à peine connus; le premier a été découvert par Berzélius, en 1817, dans les pyrites de fer, et le second par Muller de Reichenstein, dans les mines d'or de la Transylvanie.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE (HSe = 40,61)

211. **Préparation.** — L'acide sélénhydrique se prépare en traitant le séléniure de potassium ou mieux le séléniure de fer par l'acide chlorhydrique; il se forme un chlorure métallique et de l'hydrogène sélénié qui se dégage. Le séléniure de fer s'obtient en faisant passer du sélénium sur du fer chauffé au rouge. Quand on se sert du biséléniure de fer, il faut le calciner avant de le traiter par un acide.

212. **Propriétés de l'acide sélénhydrique.** — L'acide sélénhydrique est un gaz d'une odeur forte; Berzélius a été affecté par ce gaz, qui agit énergiquement sur les organes.

L'acide sélénhydrique brûle avec une flamme bleue donnant lieu à un dépôt de sélénium d'une teinte rougeâtre. Il est soluble dans l'eau, mais la solution s'altère à l'air comme celle de l'hydrogène sulfuré. Quand on met un morceau de papier humide sous une éprouvette pleine d'acide sélénhydrique, le papier se recouvre d'un dépôt rouge de sélénium. On constate l'action de ce gaz sur les matières animales, en plongeant un morceau de laine sous une éprouvette pleine d'acide sélénhydrique. Aussitôt que l'oxygène de l'air a été en contact avec lui, la laine se teint

en jaune orangé. L'acide sélénhydrique précipite les sels métalliques comme l'acide sulfhydrique, en formant des séléniures.

213. **Usages.** — Le gaz acide sélénhydrique n'a qu'un intérêt scientifique, il est sans usage; on a essayé de teindre la laine avec lui sans résultat.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE

214. **Historique.** — L'azote forme avec l'oxygène cinq composés bien définis :

Le protoxyde d'azote. . . . . AzO;
Le bioxyde d'azote. . . . . AzO^2;
L'acide azoteux. . . . . AzO^3;
L'acide hypoazotique. . . . . AzO^4;
L'acide azotique. . . . . AzO^5.

Les deux premiers composés ne sont pas acides, les trois autres le sont. Ces corps ne sont pas également stables. Parmi les trois acides, deux forment avec les bases des sels : ce sont les acides azoteux et azotique; l'acide hypoazotique se dédouble en acide azotique et en acide azoteux. A sec et à une température modérément élevée, tous ces composés tendent à se transformer en acide hypoazotique AzO^4. Au contraire, lorsqu'on opère par voie humide, ils tendent à se convertir en bioxyde d'azote AzO^2. A une haute température ils se décomposent en oxygène et en azote.

Les quatre corps les plus oxygénés ont une allure commune, ils peuvent passer de l'un dans l'autre. Le protoxyde d'azote seul ne change pas.

215. **Loi des volumes.** — Cette série de composés est un des plus beaux exemples de la loi des volumes découverte par Gay-Lussac. En effet, par l'analyse on a constaté la règle suivante :

2 volumes d'azote se combinent avec 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de protoxyde d'azote;

2 volumes d'azote se combinent avec 2 volumes d'oxygène pour former 4 volumes de bioxyde d'azote;

2 volumes d'azote se combinent avec 3 volumes d'oxygène pour former 3 volumes d'acide azoteux;

2 volumes d'azote se combinent avec 4 volumes d'oxygène pour former 4 volumes d'acide hypoazotique.

On voit par ces exemples que l'oxygène qui entre dans ces combinaisons forme toujours un multiple du premier volume. Les volumes sont donc entre eux dans des rapports très-simples. Il y a aussi contraction de volume. En effet, le protoxyde d'azote

est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes.

Le bioxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène réunis sans condensation. L'acide azoteux renferme 2 volumes d'azote et 3 volumes d'oxygène condensés en 3 volumes. L'acide hypoazotique est représenté par 2 volumes d'azote et 4 volumes d'oxygène condensés en 4 volumes.

216. **Loi des proportions multiples de Dalton.** — La loi des proportions multiples de Dalton se trouve vérifiée par cette série de composés. En effet, la quantité en poids d'azote étant constante, la quantité d'oxygène varie comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

Protoxyde d'azote.	$AzO = 14 + 8$;
Bioxyde d'azote.	$AzO^2 = 14 + 16$;
Acide azoteux.	$AzO^3 = 14 + 24$;
Acide hypoazotique.	$AzO^4 = 14 + 32$;
Acide azotique.	$AzO^5 = 14 + 40$.

PROTOXYDE D'AZOTE (AzO=22)

217. **Historique.** — Le protoxyde d'azote, découvert par Davy en 1789, est un gaz qui se forme toutes les fois que l'on traite le bioxyde d'azote par un agent qui enlève l'oxygène. Ainsi, la limaille de fer, le soufre, chauffés au contact du bioxyde d'azote, engendrent du protoxyde d'azote. Lorsqu'on désoxyde le bioxyde d'azote par de l'acide sulfhydrique ou par de l'hydrogène phosphoré, on obtient un dépôt de soufre ou de phosphore, et il se dégage du protoxyde d'azote; mais la réaction est lente. Quand on met un métal comme le zinc, le fer, en contact avec de l'acide azotique, dans des conditions convenables, il se fait du protoxyde d'azote et du bioxyde d'azote; en absorbant le bioxyde d'azote par le sulfate de fer, il reste du protoxyde. Mais tous ces modes de formation ne peuvent pas servir à la préparation de ce gaz.

218. **Préparation du protoxyde d'azote.** — Dans les laboratoires on prépare le protoxyde d'azote en chauffant dans une petite cornue de verre de l'azotate d'ammoniaque bien desséché. Une décomposition a lieu, il se forme de l'eau et du protoxyde d'azote que l'on recueille sur la cuve à eau, quoiqu'il soit un peu soluble dans l'eau (fig. 70),

Réaction. $AzH^3,AzO^5,HO = 4HO + 2AzO$.

219. **Propriétés physiques.** — Le protoxyde d'azote est gazeux à la température ordinaire; il est incolore, inodore; sa saveur est légèrement sucrée. Il a pour densité 1,527. Peu soluble dans l'eau,

il l'est plus dans l'alcool, de sorte qu'on peut l'enlever par l'alcool quand il est mêlé à de l'azote. Ce gaz n'est pas permanent, il est liquéfiable à 0°, sous une pression de 30 atmosphères. Dans cet état, il produit un froid capable de congeler le mercure. A —87°, il coule liquide.

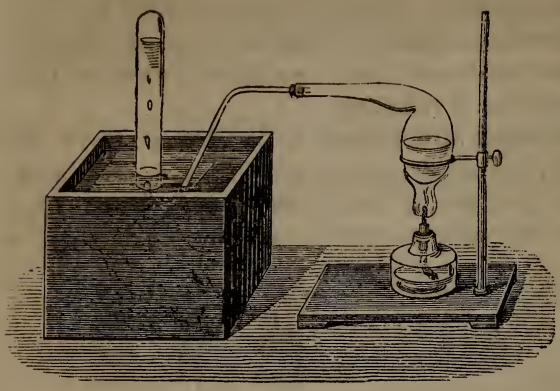

Fig. 70.

220. **Propriétés chimiques du protoxyde d'azote.** — La propriété principale du protoxyde d'azote, c'est de rallumer les corps en combustion, comme l'oxygène. Le phosphore, le charbon enflammés brûlent avec éclat dans un flacon plein de protoxyde d'azote. Le soufre présentant un point en ignition, s'éteint dans le protoxyde d'azote; mais s'il est incandescent, il brûle avec énergie. La chaleur, l'électricité décomposent le protoxyde d'azote en azote et en acide hypoazotique $4AzO = AzO^4 + 3Az$. Un mélange de protoxyde d'azote et d'hydrogène détone sous l'influence de l'électricité ou de la chaleur, il se fait de l'eau et de l'azote $AzO + H = HO + Az$.

Il existe une différence entre le protoxyde d'azote et l'oxygène. Le premier, en effet, rallume bien les corps comme l'oxygène, mais il en diffère en ce qu'il ne produit pas de vapeurs rutilantes quand on le mêle avec du bioxyde d'azote; de plus, il est soluble dans l'alcool, tandis que l'oxygène ne l'est pas.

Fig. 34.

221. **Composition.** — Lorsque, sous une cloche courbe placée sur la cuve à mercure (fig. 71), on fait passer un volume déterminé de protoxyde d'azote; si l'on introduit ensuite dans cette cloche un petit morceau de potassium ou de sulfure de baryum, qu'on le chauffe à l'aide d'une lampe à alcool, au bout de quelques minutes, le gaz est décomposé, mais le volume ne change pas; ce qui reste n'est rien autre chose que de l'azote.

On en conclut qu'un volume de protoxyde d'azote renferme un volume d'azote égal à son volume.

A l'aide des densités on peut aussi en déduire la composition. En effet, si du volume du protoxyde d'azote représenté par sa densité 1,527 on retranche la densité de l'azote 0,972, le reste 0,555 représente sensiblement la demi-densité de l'oxygène. On en conclut que 1 volume de protoxyde d'azote est formé de 1 volume d'azote et de $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

On peut encore faire l'analyse du protoxyde d'azote en décomposant sous un eudiomètre un volume donné de protoxyde d'azote par de l'hydrogène, on trouve ainsi que sur 100 volumes de protoxyde d'azote il y a 100 volumes d'azote et 50 d'oxygène.

222. **Usages du protoxyde d'azote.** — Le protoxyde d'azote n'a pas d'usage ; c'est un gaz qui peut se produire dans certaines réactions. On l'avait proposé autrefois comme agent anesthésique à la place de l'éther et du chloroforme, en se fondant sur ce qu'à l'origine de sa découverte on avait cru qu'il donnait lieu à des phénomènes d'ivresse et qu'il excitait le rire quand on le respirait ; c'est à cause de cela qu'il est encore appelé quelquefois *gaz hilarant ;* mais on ne peut l'appliquer sans inconvénient ; il est impropre à la respiration.

BIOXYDE D'AZOTE ($AzO^2 = 30$)

223. **Historique.** — Le bioxyde d'azote a été découvert par Priestley.

224. **Préparation.** — On ne peut pas obtenir directement le bioxyde d'azote en mettant en présence de l'azote et de l'oxygène ; il faut le concours d'un corps étranger, notamment de l'étincelle électrique.

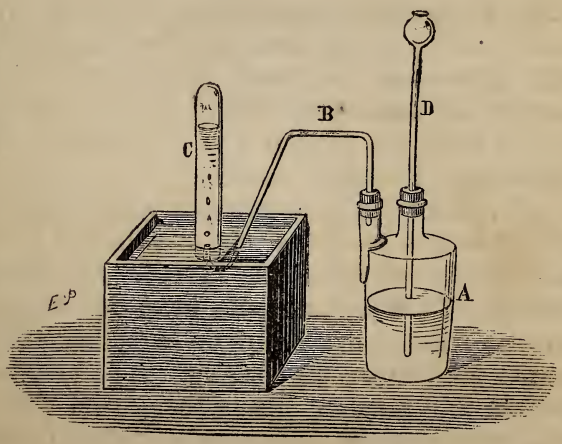

Fig. 72.

Pour le préparer, on décompose l'acide azotique à l'aide d'un corps médiocrement avide d'oxygène, il faut lui enlever les $\frac{3}{5}$ de son oxygène. Ordinairement on se sert à cet usage des métaux, parce qu'ils facilitent la réaction. L'argent,

le mercure et le cuivre sont les plus employés; l'argent réagirait mieux que le cuivre, mais il est moins abondant, le cuivre est trop oxydable, il faut rendre son action moins énergique.

Dans les laboratoires on opère de la manière suivante : dans un flacon à deux tubulures on met de la tournure de cuivre, puis on verse dessus de l'acide azotique. On recueille le gaz qui se forme sur l'eau ou sur la cuve à mercure (fig. 72). Dans la réaction on obtient de l'azotate de cuivre, du bioxyde d'azote et de l'eau.

Réaction. $4(AzO^5,HO)+3Cu=3(CuO,AzO^5)+AzO^2+4HO$. Pour le succès de l'opération, l'acide azotique ne doit pas être trop concentré, autrement on aurait un mélange de protoxyde d'azote et de vapeurs rutilantes. On prend de l'acide azotique marquant 24° à 25°, au lieu d'acide à 36°. Au commencement de l'expérience il se fait des vapeurs rutilantes qui sont chassées par le bioxyde d'azote.

225. **Propriétés physiques du bioxyde d'azote.** — Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, permanent, insoluble dans l'eau; on n'a pu jusqu'ici le liquéfier. Sa densité est égale à 1,039. Le bioxyde d'azote est très-vénéneux, un animal plongé dans un flacon plein de ce gaz meurt instantanément. Priestley fit périr une souris de cette manière, et il s'aperçut ensuite que la chair devenait incorruptible et prenait une teinte rougeâtre. C'est probablement sur une réaction analogue que repose l'usage qu'ont les charcutiers, lorsque, pour donner une coloration rouge à la chair des animaux, ils mettent dessus une petite quantité d'azotate de potasse.

226. **Propriétés chimiques.** — Le bioxyde d'azote ne rougit pas le tournesol, il n'est pas acide. Lorsqu'on fait passer une bulle d'air dans un flacon plein de bioxyde d'azote, il se fait aussitôt des vapeurs rutilantes et le gaz devient acide. Le bioxyde d'azote n'est pas propre à la combustion, il éteint une bougie enflammée, le soufre incandescent, le phosphore; cependant, si le phosphore est bien allumé, il continue à brûler avec plus d'éclat dans le bioxyde d'azote. Quand on introduit de l'hydrogène dans un flacon rempli de bioxyde d'azote, si l'on enflamme le mélange, l'hydrogène brûle avec une flamme verdâtre. Lorsque dans une éprouvette pleine de bioxyde d'azote on verse quelques gouttes de sulfure de carbone, si l'on enflamme le mélange on produit une flamme très-brillante; on l'a essayé en Angleterre pour remplacer la lumière solaire dans la photographie, mais on y a renoncé depuis l'emploi du magnésium. Un caractère distinctif du bioxyde d'azote, c'est d'être absorbable par le sulfate de fer en morceaux ou en dissolution. Ainsi, sur la cuve à mercure

on place une éprouvette pleine de bioxyde d'azote, et l'on y fait passer, à l'aide d'une pipette, une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, le gaz est totalement absorbé et le sulfate ferreux est changé en sulfate ferrique rougeâtre. On peut faire dégager de nouveau le gaz en faisant bouillir la dissolution. Cette propriété donne le moyen de séparer le bioxyde d'azote lorsqu'il est mêlé avec d'autres gaz. Un autre caractère non moins important qui fait reconnaître le bioxyde d'azote, c'est qu'une éprouvette pleine de ce gaz devient rougeâtre dès que le gaz a le contact de l'air. Le bioxyde d'azote se dissout bien dans l'acide azotique; il lui enlève une portion de son oxygène et passe à l'état d'acide hypoazotique.

227. **Composition du bioxyde d'azote.** — On fait l'analyse du bioxyde d'azote en chauffant dans une cloche courbe (fig. 73) un certain volume de ce gaz avec un morceau de potassium ou de sulfure de baryum. Le volume se réduit à moitié et le résidu est de l'azote pur.

Fgi. 73.

On peut aussi déduire la composition de ce gaz, connaissant les densités de ses éléments et sa densité réelle. En effet, si de la densité du bioxyde d'azote 1,039 on retranche la demi-densité du gaz azote 0,486, le reste 0,553 représente à peu près la demi-densité du gaz oxygène. On en conclut que 1 volume de bioxyde d'azote renferme $\frac{1}{2}$ volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

228. **Usages.** — Le bioxyde d'azote est une source d'acide hypoazotique et par suite d'acide azotique; il entre dans la préparation de l'acide sulfurique.

ACIDE AZOTEUX ($AzO^3 = 38$)

229. **Préparation.** — L'acide azoteux est un acide qu'on obtient difficilement à l'état de liberté, parce qu'il est peu stable. Cependant on peut le préparer en faisant arriver simultanément dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant, 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène provenant de gazomètres convenablement réglés. Si l'oxygène était en excès, il se ferait de l'acide hypoazotique.

230. **Propriétés.** — L'acide azoteux est un liquide bleu, bouillant à 0°; s'il est mêlé de bioxyde d'azote, il est vert.

231. **Usages de l'acide azoteux.** — L'acide azoteux ne se rencontre qu'en combinaison avec les bases sous forme d'azotites. Libre, il n'a pas d'usage. Certains azotites s'obtiennent en décomposant partiellement leurs azotates par la chaleur. Ainsi, quand on fait bouillir une dissolution d'azotate de plomb avec du plomb métallique, on obtient d'abord un mélange d'azotate et d'azotite de plomb; mais si l'on prolonge suffisamment l'ébullition, tout l'azotate se trouve transformé en azotite de plomb de couleur orangée, qui cristallise par le refroidissement. Ce sel est connu sous le nom de *sel jaune de Péligot*, du nom de son inventeur. De même, quand on chauffe dans une cornue de l'azotate de potasse ou de l'azotate d'argent, une portion de l'oxygène se dégage, et il reste un azotite de potasse ou d'argent.

ACIDE HYPOAZOTIQUE ($AzO^4 = 46$)

232. **Historique.** — L'acide hypoazotique, qu'on connaît sous les noms d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses*, de *vapeurs rutilantes*, a été découvert à la même époque que l'acide azotique; mais ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Gay-Lussac et Dulong.

233. **Préparation.** — On obtient de l'acide hypoazotique toutes les fois que l'on mélange du bioxyde d'azote avec un excès d'air ou d'oxygène $AzO^2 + 2O = AzO^4$; mais dans les laboratoires on prépare bien cet acide en chauffant dans une cornue de verre de l'azotate de plomb desséché et en recueillant le liquide qui s'en sépare dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant (fig. 74). Ordinairement on chauffe à une douce chaleur, dans un bain de sable, a cornue de verre. Il reste de l'oxyde de plomb et il se dégage un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène :

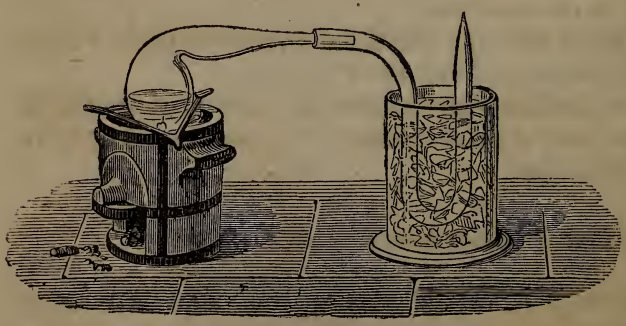

Fig. 74.

$$PbO, AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

On le prépare aussi en traitant de la tournure de cuivre par de l'acide azotique dans un flacon à deux tubulures.

234. **Propriétés de l'acide hypoazotique.** — L'acide hypoazotique est un liquide jaunâtre à la température ordinaire; il bout à 28° et cristallise à — 10°. Cet acide est très-peu coloré quand la température est basse ; à la température ordinaire, il répand des vapeurs d'un rouge orangé très-intense. Lorsqu'il est à l'état solide, un peu d'eau suffit pour le liquéfier. Si l'on verse un peu d'acide hypoazotique dans un verre, et si l'on verse lentement de l'eau sur le liquide, on voit se former un corps bleu et un corps vert; le corps bleu est de l'acide azoteux et le corps vert du bioxyde d'azote mêlé d'acide azoteux. Lorsqu'on augmente la quantité d'eau, les vapeurs rutilantes deviennent plus fortes et la teinte verte disparaît. L'acide hypoazotique en contact avec l'eau se dédouble en acide azotique et en acide azoteux :

$$2AzO^4 = AzO^5 + AzO^3.$$

L'acide hypoazotique est de tous les composés d'azote celui qui résiste le mieux à l'action de la chaleur. C'est un liquide très-odorant et très-corrosif, il agit fortement sur l'économie animale.

235. **Composition.** — On détermine la composition de l'acide hypoazotique en faisant passer un courant de cet acide dans un tube de porcelaine sur un poids connu de cuivre chauffé au rouge. Le cuivre s'empare de l'oxygène et on recueille l'azote sous une éprouvette. Connaissant le poids de l'oxyde de cuivre formé et le volume de l'azote, on a les éléments pour déterminer la composition en centièmes et par suite en équivalents. Sur 100 parties de bioxyde d'azote en poids, on a trouvé 30,44 d'azote et 69,56 d'oxygène.

236. **Usages de l'acide hypoazotique.** — L'acide hypoazotique est soluble dans l'acide sulfurique. Cette propriété a fait utiliser l'acide sulfurique nitreux, que l'on obtient en faisant arriver des vapeurs nitreuses dans de l'acide sulfurique, pour le blanchiment de certaines soies. Ainsi, quand on veut blanchir des soies en leur conservant leur *grès*, c'est-à-dire sans les cuire, on les passe dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique nitreux. De cette manière, la soie ne perd plus que deux ou trois pour cent de son poids. L'acide hypoazotique entre dans la préparation de l'acide sulfurique. A l'état gazeux, on s'en est servi dans ces derniers temps en fumigation dans les salles des hôpitaux pour détruire les germes des animalcules qui peuvent exister dans l'air. Mais comme les vapeurs rutilantes sont très-dangereuses à respirer, il faut avoir soin de renouveler l'air des salles dans lesquelles on a expérimenté, avant de les habiter de nouveau.

ACIDE AZOTIQUE ($AzO^5 = 54$)

237. **Historique.** — L'acide azotique, qu'on désigne dans le commerce sous les noms d'*acide nitrique*, d'*eau-forte*, d'*esprit de nitre*, a été découvert en 1225 par Raymond Lulle. Dès les temps les plus anciens on connaissait un produit qui se forme à la surface du sol dans certaines localités : c'est le *salpêtre* (sel de la pierre). Les anciens appelaient ce sel *nitre*, qui voulait dire, pour eux, corps efflorescent. Depuis, ce mot a servi à désigner les composés de salpêtre. Raymond Lulle est le premier qui ait montré que l'on pouvait décomposer le nitre en le chauffant avec de l'argile, et en retirer un liquide acide qui fut appelé d'abord *acide nitrique*. Ce mode de préparation est encore usité chez les Chinois ; seulement ils remplacent l'argile par le sulfate de fer. Actuellement on ne retire plus comme autrefois l'acide azotique ou nitrique des plâtras des vieux murs qui sont salpêtrés, on leur préfère l'azotate de soude qui vient du Chili et du Pérou. Dans ces pays, on lessive la terre, qui est riche en salpêtre, et par cristallisation on obtient de l'azotate de soude chargé de sel marin, d'iode à l'état d'iodure ou d'iodate et d'une foule d'autres substances. On emploie l'azotate de soude à la place du nitre ordinaire pour préparer l'acide azotique, parce qu'il est d'un traitement plus facile, qu'il coûte moins cher et qu'il contient plus d'acide azotique pour le même équivalent de base.

238. **Préparation de l'acide azotique.** — Dans les labora-

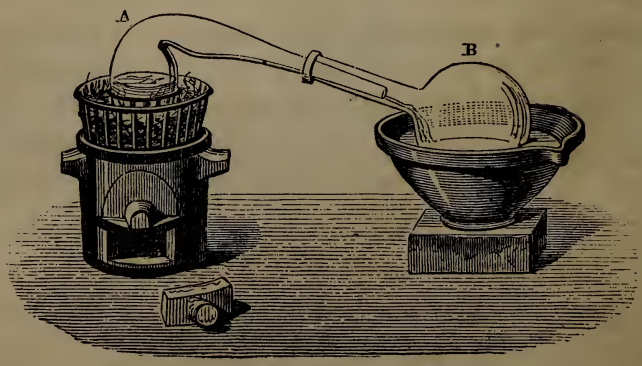

Fig. 75.

toires on chauffe dans une cornue de verre un mélange d'azotate de potasse ou de soude avec de l'acide sulfurique. On recueille le liquide qui distille dans un ballon entouré d'eau froide (fig. 75).

Dans les arts, on chauffe dans des cylindres de fonte A (fig. 76) de l'azotate de soude avec de l'acide sulfurique, et on recueille le liquide qui distille dans des bonbonnes de grès. Les vases en fonte seraient attaqués si l'acide azotique se trouvait à l'intérieur à l'état liquide ; mais l'altération n'a lieu que faiblement, parce que l'acide ne s'y trouve qu'en vapeur. Dans ces derniers temps

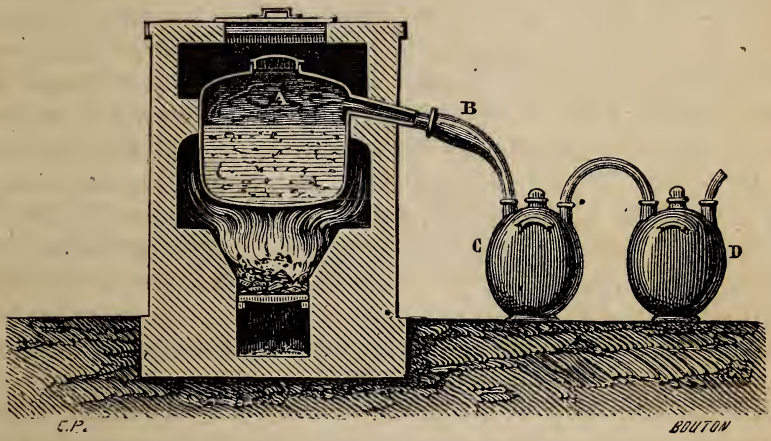

Fig. 76.

on a substitué aux cylindres des vases de forme carrée dont l'intérieur est en fonte et dont les parois extérieures sont revêtues de dalles de grès.

Réactions. Dans les laboratoires on met un équivalent d'azotate de potasse ou de soude pour deux équivalents d'acide sulfurique, on obtient de cette manière de l'acide azotique et du bisulfate de potasse ou de soude :

$$NaO,AzO^5+2(SO^3,HO)=NaO,2(SO^3,HO)+AzO^5.$$

Dans les arts, on emploie 1 équivalent du sel contre 1 équivalent d'acide ; on a du sulfate de soude et de l'acide azotique, si l'on a mis de l'azotate de soude :

$$NaO,AzO^5+SO^3,HO=NaO,SO^3,HO+AzO^5.$$

Cette différence dans les proportions tient à l'économie. En effet, quand on mêle deux équivalents d'azotate de soude avec deux équivalents d'acide sulfurique, un seul est d'abord décomposé ; mais si l'on élève la température, le second équivalent d'azotate de soude se décompose et donne lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses. C'est pour éviter cette décomposition que dans les laboratoires on emploie 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1

1 équivalent d'azotate. Dans le procédé industriel, on a pour résidu du sulfate de soude, qui sert à la préparation du carbonate de soude et à la fabrication du verre; dans le procédé des laboratoires, on a du bisulfate de soude, dont l'industrie ne tire aucun parti.

239. **Propriétés physiques de l'acide azotique.** — L'acide azotique est un liquide incolore quand il est pur; mais, à la sortie des cornues, il est toujours saturé de vapeurs rutilantes. La densité de l'acide azotique contenant 1 équivalent d'eau, est 1,52. Cette densité est importante à connaître parce qu'elle permet de déterminer le titre de l'acide. Ainsi, quand de l'acide azotique a pour densité 1,52, il marque 56° à l'aréomètre Baumé, et contient 14 pour cent d'eau. Si l'acide renferme 4 équivalents d'eau, il a pour densité 1,42, marque 43° à l'aréomètre et contient 40 pour cent d'eau. L'acide azotique monohydraté bout à 86°. Le plus souvent il est coloré à la surface en jaune, parce qu'il subit une décomposition partielle sous l'influence de la lumière. Cet acide se solidifie à — 50°.

240. **Propriétés chimiques.** — L'acide azotique est un acide très-énergique; il agit comme oxydant.

1° *Action des métalloïdes.* L'acide azotique oxyde les métalloïdes et souvent les suroxyde. Ainsi, en contact avec le soufre, le phosphore, le sélénium, l'iode, sous l'influence de la chaleur, il forme de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide sélénieux et non sélénique, de l'acide iodique et non periodique. Si dans deux éprouvettes on met un peu d'iode, et que l'on verse dans l'une de l'acide azotique pur et dans l'autre de l'acide azotique mêlé de vapeurs nitreuses, les vapeurs nitreuses oxyderont l'iode et engendreront de l'acide iodique, tandis que l'acide pur n'agira pas sur l'iode. Le charbon peut aussi décomposer l'acide azotique très-facilement; il se forme de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote ou de l'acide hypoazotique. Dans certains cas, le charbon se dissout dans l'acide azotique, la dissolution est brune; elle forme un composé astringent qui pourrait tanner la peau.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène dans un flacon contenant de l'acide azotique, l'hydrogène se charge des vapeurs de cet acide; si l'on fait arriver ensuite le gaz sur de l'éponge de platine, l'hydrogène enlève de l'azote à l'acide azotique entraîné, il se fait de l'ammoniaque et de l'eau :

$$AzO^5+8H=AzH^3+5HO.$$

Réciproquement, si l'on fait passer ce courant d'ammoniaque simultanément avec de l'oxygène dans un tube chauffé au rouge, on refait de l'acide azotique et de l'eau : $AzH^3+8O=AzO^5+3HO$.

2° *Action des métaux.* L'acide azotique est le dissolvant de la plupart des métaux, l'or et le platine exceptés, tantôt à la température ordinaire et tantôt à une température élevée. Le plus souvent il les transforme en oxydes basiques. Il y a des métaux qui ne se dissolvent pas dans l'acide azotique, quoique étant attaqués par lui. Ainsi, quand on met de l'étain en contact avec de l'acide azotique, l'étain est attaqué, mais la matière n'est pas dissoute; il se fait de l'acide stannique.

De même, lorsqu'on chauffe de l'antimoine avec de l'acide azotique, il se fait de l'acide antimonique, qui apparaît sous forme de matière blanche insoluble.

L'or et le platine n'éprouvent aucun changement lorsqu'on les mêle avec de l'acide azotique pur; mais si l'acide contient du chlore, ils sont attaqués. Il y a des métaux qui commencent à décomposer à froid l'acide azotique, en donnant lieu tantôt à de l'acide azoteux et tantôt à de l'acide hypoazotique. Ainsi, quand on introduit dans un tube refroidi, fermé par un bout, du mercure avec de l'acide azotique, on obtient une couleur bleue qui est produite par l'acide azoteux, et à mesure qu'on ajoute de l'eau, la couleur disparaît.

Si l'on chauffe un métal plus oxydable à chaud, tel que du cuivre, du mercure, de l'argent, avec de l'acide azotique, on produit un dégagement de bioxyde d'azote; avec un métal très-oxydable on peut même engendrer du protoxyde d'azote. Par exemple, lorsque dans deux verres on verse de l'acide azotique, si dans l'un on ajoute de l'étain et dans l'autre du cuivre, avec ce dernier on a des vapeurs rutilantes, il se dégage du bioxyde d'azote; avec l'étain, au contraire, il se fait très-peu de vapeurs rutilantes, mais une décomposition complexe de l'acide azotique a lieu; il se produit du bioxyde d'azote et même du protoxyde d'azote.

3° *Propriété singulière de l'acide azotique.* L'acide azotique possède une propriété que l'on n'explique pas encore. Lorsqu'on met du fer en contact avec de l'acide azotique ordinaire, le fer est attaqué; au contraire, si l'on met du fer dans de l'acide azotique concentré, le fer se recouvre d'une couche noirâtre; mais il n'est plus attaqué, et il acquiert la propriété de n'être plus altéré par l'acide azotique ordinaire, il devient *passif.* Cette inactivité est telle qu'on pourrait faire une pile avec du fer passif et du fer ordinaire. Cependant, le fer passif perd sa propriété dès qu'on le touche avec un morceau de fer ordinaire : de passif il redevient actif. D'ailleurs cet état n'est que transitoire. L'aluminium pur est également inattaquable par l'acide azotique concentré.

L'acide azotique agit différemment selon qu'il est pur ou impur. C'est un agent oxydant moins énergique que l'acide azoteux et l'acide hypoazotique. Quand on verse dans un tube de l'acide azotique pur, si on ajoute de l'eau et du cuivre, de manière que le dernier ne soit plus attaqué, en introduisant alors dans le liquide une petite quantité d'azotite de potasse, on voit la réaction commencer : l'acide azotique s'empare de l'oxygène de l'eau et le porte sur l'acide azoteux; il se forme de l'hydrogène qui, au contact de l'acide azotique, engendre de l'ammoniaque.

4° *Action des sels.* L'acide azotique décompose les carbonates avec effervescence; cependant, si l'acide azotique est très-concentré, il ne se produit pas toujours d'effervescence, le sel reste sensiblement intact; mais dès qu'on ajoute un peu d'eau, l'effervescence a lieu. On explique ce fait en disant que certains sels sont insolubles dans l'acide azotique. Ainsi l'azotate de chaux est insoluble dans l'acide azotique pur; mais il s'y dissout au contact d'une grande quantité d'eau. Lorsqu'on traite un carbonate par l'acide azotique, il peut se former une couche d'azotate insoluble qui garantisse le sel contre l'action de l'acide; dès que l'azotate devient soluble, la réaction a lieu.

On conserverait sans altération du carbonate de soude dans de l'acide azotique, tandis que du carbonate de potasse serait attaqué. Si l'on fait agir de l'acide azotique concentré sur du carbonate de potasse fondu et sur du carbonate de soude également fondu, comme l'azotate de potasse qui se forme est soluble dans de l'acide azotique, il se produit une effervescence; au contraire, comme l'azotate de soude est insoluble dans l'acide azotique concentré, la réaction n'a pas lieu immédiatement.

5° *Action des matières organiques.* L'acide azotique exerce une action énergique sur les matières organiques; tantôt il les modifie dans leur nature sans changer leur apparence, comme dans le coton-poudre, tantôt il les détruit en changeant leur hydrogène en eau et leur carbone en acide carbonique. Ainsi, quand dans un tube de verre fermé par un bout on verse de l'acide azotique, si ensuite on y introduit un peu de crin, et si l'on chauffe le liquide de manière que la vapeur d'acide azotique aille sur le crin, la matière brûle avec incandescence. Quelques gouttes d'acide azotique versées dans une capsule où il y a un peu d'essence de térébenthine l'enflamment en donnant naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique.

Quelquefois on peut engendrer des produits intermédiaires: ainsi, quand on fait bouillir de l'acide azotique ordinaire avec de l'amidon, on engendre de l'acide oxalique qui cristallise par

le refroidissement. Les matières animales en contact avec l'acide azotique se colorent en jaune. La laine, la soie, les plumes, la peau, trempées dans de l'acide azotique, deviennent jaunes, et la couleur passe à l'orangé si on les plonge ensuite dans de l'eau ammoniacale. Le liége est attaqué par l'acide azotique; c'est à cause de cela qu'on ne peut pas conserver d'acide azotique dans des flacons fermés avec des bouchons de liége.

6° *Action de l'eau.* L'acide azotique existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. Longtemps on a cru que l'acide azotique n'existait qu'en combinaison avec l'eau; mais M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu de l'acide anhydre sous forme de cristaux, en faisant passer du chlore sec sur de l'azotate d'argent chauffé à une température de 50° à 60°, et en recueillant l'acide azotique qui s'en dégageait, dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant. L'acide azotique anhydre est instable, il se détruit quelquefois avec une véritable explosion. L'acide azotique anhydre se combine bien avec 1, 2, 4, 5, 6 équivalents d'eau, on connaît même de l'acide azotique ayant 8 et 16 équivalents d'eau; mais les deux combinaisons les plus importantes sont l'acide à 1 équivalent d'eau AzO^5HO, qui contient 14 pour cent d'eau, et qui bout à 86°. On l'emploie dans les laboratoires comme l'acide le plus concentré; la seconde combinaison est l'*eau-forte* du commerce ou l'acide à 4 équivalents d'eau $AzO^5,4HO$. Cet acide bout à 123°, il contient 40 pour cent d'eau. Les autres combinaisons de l'acide azotique avec l'eau sont sans importance. L'acide azotique bihydraté est à peine connu. Quand on distille de l'acide azotique contenant plus de 4 équivalents d'eau, l'excès d'eau se dégage, et bientôt l'acide est ramené à l'état de $AzO^5,4HO$ distillant à 123°.

241. **Impuretés de l'acide azotique.** — L'acide azotique du commerce renferme toujours des chlorures, parce que les nitrates qui servent à le préparer en contiennent. On constate la présence des chlorures en ajoutant à un peu d'acide une dissolution d'azotate d'argent; s'il y a des chlorures, il se forme un précipité de chlorure d'argent insoluble. L'acide azotique peut contenir de l'acide sulfurique provenant du sulfate de potasse ou de soude entraîné dans la distillation. On reconnaît la présence de l'acide sulfurique en ajoutant au liquide une dissolution d'azotate de baryte ou de chlorure de baryum. S'il se fait un précipité, c'est que l'acide azotique renferme de l'acide sulfurique. Il faut avoir soin d'étendre d'une certaine quantité d'eau la liqueur pour voir si le précipité persiste. Quand on veut savoir s'il y a dans de l'acide azotique de la potasse ou de la soude, on évapore quelques

gouttes de cet acide sur une lame de platine et on examine le résidu, s'il en existe. Dans l'acide azotique, il y a souvent des vapeurs nitreuses que la couleur jaune indique; on s'en assure à l'aide d'une dissolution de permanganate de potasse qui se décolore quand on en met dans de l'acide azotique contenant des vapeurs nitreuses, en cédant de son oxygène.

242. **Distillation de l'acide azotique.** — Si l'acide azotique est peu concentré, on le distille en le faisant bouillir avec du bioxyde de plomb, du bichromate ou du permanganate de potasse; si l'acide est très-concentré, on le distille en y ajoutant de l'azotate d'urée; de cette manière on fait disparaître les vapeurs nitreuses. Pour précipiter le chlore ou l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure insoluble, il suffit d'ajouter un peu d'azotate d'argent au liquide avant la distillation; de même, pour se débarrasser de l'acide sulfurique, on introduit dans l'acide un peu d'azotate de baryte, les sels insolubles restent au fond du vase. On fait ordinairement la distillation de l'acide azotique dans une cornue de verre, et on reçoit le liquide dans un ballon entouré d'eau froide.

243. **Composition.** — On peut déterminer la composition de l'acide azotique en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un mélange de 2 volumes d'azote et de 7 volumes d'oxygène; on absorbe l'acide azotique formé par la potasse et on trouve pour résidu 2 volumes d'oxygène, ce qui indique que l'acide azotique est formé de 2 volumes d'azote et de 5 volumes d'oxygène. La réaction est longue et difficile.

244. **Usages de l'acide azotique.** — L'acide azotique est un des acides les plus importants. On s'en sert comme source d'oxygène; il oxyde en effet tous les métaux, excepté l'or et le platine, quand il est pur. Avec lui on fait la plupart des azotates. Il entre principalement dans la préparation de l'acide sulfurique. On en fait un grand usage pour graver sur cuivre. A cet effet, on étend de la cire sur une plaque de cuivre, et on verse de l'acide azotique sur les caractères qu'on y a tracés à l'aide d'un poinçon; on lave ensuite la plaque dans un dissolvant de la cire pour faire apparaître les traits. En chimie organique, le rôle de l'acide azotique n'est pas moins important. Avec lui on transforme l'amidon en acide oxalique, on fait des éthers avec l'alcool, on convertit le coton ordinaire en coton-poudre par une simple immersion. Ainsi, quand on trempe du coton dans de l'acide azotique pur ou mieux dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, si on a soin de laver immédiatement le coton et de le dessécher convenablement, le coton acquiert la propriété de

brûler sans résidu spontanément, quand on l'enflamme. L'acide azotique est aujourd'hui employé en quantité considérable pour faire l'essence de mirbane ou la *nitrobenzine*, qui sert aussi à la fabrication des couleurs provenant du goudron de houille. Quand on verse en effet goutte à goutte de l'acide nitrique dans un grand ballon contenant de la benzine bien refroidie, l'acide nitrique dissout la benzine et la convertit en nitrobenzine. L'acide nitrique sert encore pour teindre en jaune certaines matières animales, comme les plumes. Dans les laboratoires on en fait usage comme réactif de l'indigo ; il le détruit. C'est à cause de cette propriété qu'on a voulu l'essayer comme enlevage dans les impressions; l'inconvénient qui en résulte, c'est qu'il attaque les gravures métalliques avec lesquelles il est en contact. Dans l'analyse chimique on s'en sert comme dissolvant des métaux. Lorsqu'on veut mettre les bijoux d'or en couleur, c'est-à-dire leur donner de l'éclat, on les trempe dans de l'acide azotique ou mieux dans un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique. Le bijou qui n'a pas subi cette trempe est noir; par ce décapage on enlève les matières étrangères qui le recouvrent. L'acide azotique entre aussi dans la préparation de l'eau régale; c'est un poison énergique, son contre-poison est la magnésie; au besoin, de la craie, des cendres de bois, et même de l'eau de savon, pourraient servir à combattre ses effets toxiques.

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE

AMMONIAQUE ($AzH^3 = 17$)

245. **Historique.** — L'ammoniaque, qu'on appelle *alcali volatil*, *esprit de sel ammoniac*, est un gaz qui tire son nom du sel ammoniac qu'on préparait autrefois dans l'Ammonie, en Afrique, en calcinant la bouse des chameaux, qui servait comme combustible. Jusqu'à Black, on confondit l'ammoniaque avec le carbonate d'ammoniaque. C'est Priestley qui s'est aperçu le premier qu'en chauffant du sel ammoniac avec de la chaux, on obtenait un gaz susceptible d'être recueilli sur le mercure, doué de propriétés alcalines. Scheele démontra que ce gaz était formé d'azote et d'hydrogène, et enfin Berthollet fit connaître sa véritable composition.

On peut laisser de l'azote et de l'hydrogène en contact, pendant un temps indéfini, sous une éprouvette, sans altération ; mais dès qu'on fait passer dans le mélange un courant électrique, l'azote et l'hydrogène se combinent, le tournesol rouge introduit dans le

composé passe au bleu, il se fait de l'ammoniaque qui est immédiatement absorbé par l'eau. La chaleur serait insuffisante pour produire la combinaison ; mais à l'aide de l'étincelle électrique on la détermine toujours.

Quand un métal qui décompose l'eau s'oxyde, il y a toujours formation d'ammoniaque. Ainsi, de la limaille de fer placée dans un tube où circule de l'air, donne lieu à un dégagement d'ammoniaque. Un papier rouge de tournesol mis en contact avec ce fer, finit par bleuir. L'ammoniaque se produit dans la formation de la rouille ; si l'on chauffe, en effet, de la rouille dans un tube, un dégagement d'ammoniaque a lieu. Cette production d'ammoniaque se fait surtout remarquer quand on fait agir de l'acide azotique sur du fer ; si on verse un excès de potasse sur le mélange, l'ammoniaque se dégage et bleuit aussitôt le papier rouge de tournesol.

La destruction des matières organiques animales est une source d'azote et par suite d'ammoniaque, car l'azote et l'hydrogène se combinent toujours à l'état naissant. Ainsi, lorsqu'on chauffe dans un tube du sang jusqu'à ce qu'il se décompose, il se fait de l'ammoniaque ; le papier rouge de tournesol placé dans le tube devient bleu.

La matière azotée qui donne le plus d'ammoniaque est l'urée, qu'on trouve dans l'urine. Ce corps, qui a pour formule $C^2H^4Az^2O^2$, se transforme en cyanate d'ammoniaque. En effet, si l'on combine 2 équivalents de carbone C^2 avec 1 équivalent de protoxyde d'azote AzO, on forme de l'acide cyanique C^2AzO, qui, avec l'ammoniaque AzH^4O, forme le cyanate d'ammoniaque ; mais ce cyanate d'ammoniaque peut devenir du carbonate d'ammoniaque ; si on ajoute, en effet, 4 équivalents d'eau à l'urée, il en résulte du carbonate d'ammoniaque :

$$C^2AzO,AzH^4O+4HO=C^2O^4,Az^2H^6+2HO=2(CO^2,AzH^3)+2HO.$$

L'urée est une substance à laquelle il manque 4 équivalents d'eau pour devenir du carbonate d'ammoniaque ; probablement que les éléments de l'eau s'ajoutent sous l'influence d'un être microscopique. Le carbonate d'ammoniaque qui se produit dans la transformation de l'urine a une réaction alcaline ; il émulsionne les huiles, parce qu'il forme avec elles du savon ; c'est un bon réactif pour dégraisser. Autrefois, Vespasien, qui avait déjà apprécié cette propriété, faisait placer des vases dans les rues de Rome, à l'effet de recueillir l'urine qui devait servir au lavage des laines. On n'avait pas alors d'ammoniaque sous d'autre forme.

Lorsqu'on prépare du charbon animal, les liquides qui en pro-

viennent donnent encore beaucoup d'ammoniaque ; mais l'une des sources les plus abondantes de l'ammoniaque du commerce, c'est le gaz de l'éclairage. L'ammoniaque, en effet, se concentre dans la partie aqueuse à l'état de sulfhydrate, de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque.

246. **Préparation de l'ammoniaque.** — Dans les arts on extrait l'ammoniaque des eaux du gaz de l'éclairage ou de celles provenant de la putréfaction des matières fécales. On mêle le liquide avec de la chaux, puis on chauffe le mélange dans des cornues ou dans des chaudières de forme particulière. Un agitateur met toujours la matière en mouvement ; on fait arriver le gaz qui s'en dégage dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique ; il se forme du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque qui cristallise.

On obtient aussi directement l'ammoniaque en distillant les solutions aqueuses qui contiennent ce gaz.

Dans les laboratoires on prépare l'ammoniaque en chauffant dans un ballon un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé et de chaux ; une décomposition a lieu, il se forme du chlorure de calcium mêlé de chaux non attaquée, de l'eau, et de l'ammoniaque se dégage.

Réaction. $AzH^3,ClH^3+2CaO=CaCl,CaO+HO+AzH^3$.

On met en proportion équivalente le double de chaux, parce que le chlorure de calcium absorbe beaucoup de gaz ammoniac,

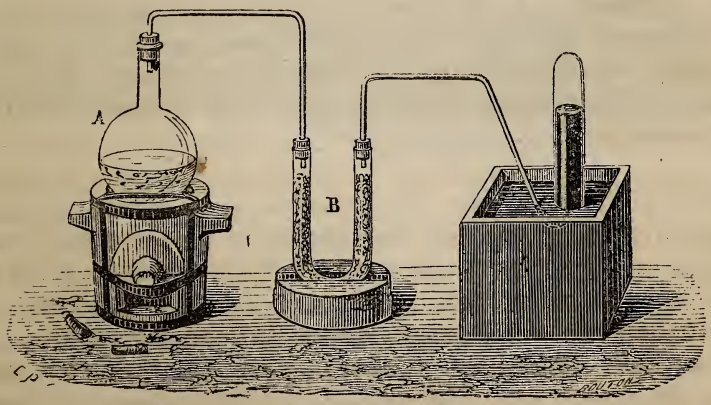

Fig. 77.

tandis que l'oxychlorure de chaux en absorbe peu. Lorsqu'on veut avoir le gaz à l'état sec, on le recueille sur le mercure après l'avoir fait passer dans un tube contenant de la potasse caustique (fig. 77).

On avait cru que l'ammoniaque était desséchée lorsqu'on la faisait passer sur du chlorure de calcium ; mais ce chlorure, qui est poreux, absorbe une partie de l'ammoniaque. On constate, en effet, que si, sur la cuve à mercure, on introduit du chlorure de calcium sous une éprouvette pleine d'ammoniaque, au bout de quelque temps le mercure monte sous l'éprouvette, ce qui indique que du gaz a été absorbé. On remplace avec succès le chlorure de calcium, qui est alcalin, par de la potasse pour dessécher le gaz ; on a soin d'employer des morceaux de potasse peu hydratée. Quand on veut une dissolution d'ammoniaque comme dans l'industrie, on recueille le gaz dans l'appareil de Woolf (fig. 78).

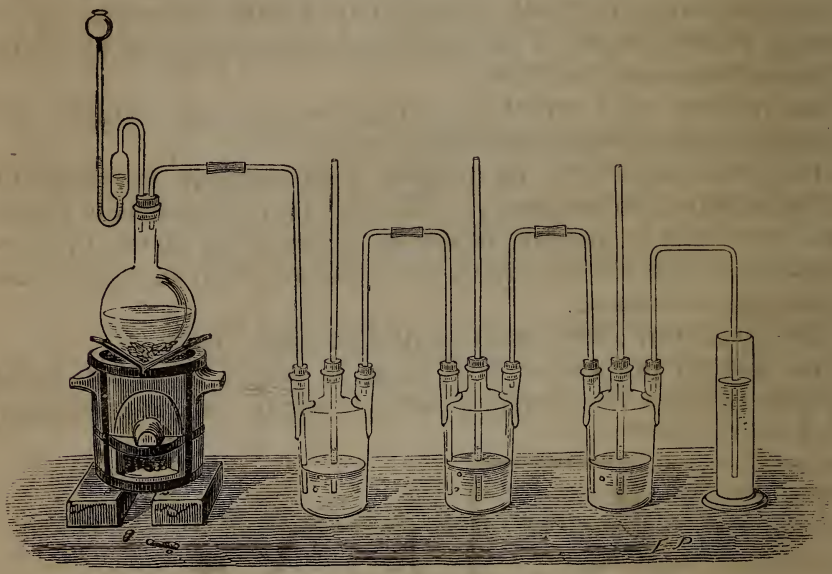

Fig. 78.

Si l'on désire avoir de l'ammoniaque pure pour réactif, on distille de l'ammoniaque du commerce dans un matras avec de la chaux, et on recueille le gaz dans un flacon contenant un tiers d'eau, entouré d'un mélange réfrigérant ; de cette manière on a de l'ammoniaque exempte d'acide azotique et de matières étrangères.

247. **Pureté du sel ammoniac.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on emploie pour préparer le gaz ammoniac, contient quelquefois d'autres substances ; on constate sa pureté en le calcinant sur une lame de platine. Le sel ammoniac pur ne laisse aucun résidu. On reconnaît de même que l'ammoniaque liquide ne renferme pas de matières étrangères, quand, chauffée sur une capsule en porcelaine, elle s'évapore entièrement.

248. **Propriétés physiques de l'ammoniaque.** — L'ammoniaque est un gaz d'une odeur piquante excitant le larmoiement. Ce gaz est légèrement combustible. Une bougie enflammée en contact avec lui le fait brûler; pour que l'expérience réussisse, il ne faut pas enfoncer très-rapidement la bougie dans l'éprouvette, car alors elle s'éteint. Sa densité est 0,591. L'ammoniaque est très-soluble dans l'eau. Un volume d'eau dissout 670 fois son volume de gaz environ, à la température ordinaire. Lorsqu'on fait entrer l'eau sous une éprouvette pleine de ce gaz sur la cuve à mercure, l'eau se précipite à l'intérieur avec tant de force que souvent l'éprouvette en est brisée si on ne la tient très-serrée.

L'ammoniaque est condensable. Faraday a pu la liquéfier à 0°, sous une pression de 4 atmosphères et demie. On liquéfie l'ammoniaque de la manière suivante : on expose à froid du chlorure d'argent dans un courant de gaz ammoniac sec, ce chlorure absorbe une grande quantité du gaz; lorsqu'il en est suffisamment saturé, on l'introduit dans un tube recourbé (fig. 79) AB qu'on ferme à la lampe. On entoure de glace la partie B et on plonge l'autre extrémité contenant le chlorure d'argent ammoniacal dans de l'eau à 35° ou 40°, ou bien on le chauffe à la lampe à alcool; le chlorure fond et abandonne le gaz, qui devient liquide dans la partie B. Si on laissait refroidir le chlorure d'argent, l'ammoniaque finirait par être absorbée de nouveau, elle disparaîtrait. On pourrait même solidifier l'ammoniaque en la soumettant à un froid de 90°.

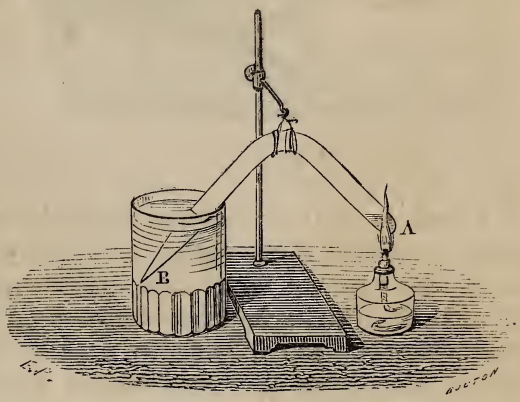

Fig. 79.

249. **Appareil Carré** (1). — C'est sur la condensation de l'ammoniaque qu'a été fondé l'appareil de M. Carré (fig. 80 et 81) pour congeler l'eau. Cet appareil se compose d'une chaudière cylindrique C et d'un vase légèrement conique A, qui est le congélateur. Ces deux vases, en tôle étamée très-résistante, communiquent entre eux par un tube *m;* une entretoise *n* sert à les lier solidement l'un à l'autre.

(1) Le dessin est extrait du *Traité de physique* de M. Ganot.

La chaudière C est remplie aux trois quarts d'une dissolution d'ammoniaque concentrée qui sert indéfiniment. Le congélateur A

Fig. 80.

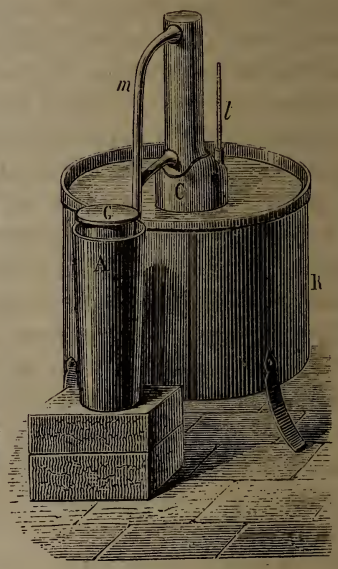

Fig. 81.

est formé de deux enveloppes disposées de telle manière que la partie centrale, dans toute sa hauteur, étant vide, on peut y placer un vase de fer-blanc G dans lequel est l'eau à congeler. On chauffe à une très-haute température la chaudière C ; le gaz ammoniac, chassé par la chaleur, va se liquéfier dans le congélateur A par sa propre pression. Si alors on laisse refroidir la chaudière, l'ammoniaque tend à reprendre son état gazeux, et pour cela absorbe de la chaleur à tous les corps qui l'entourent et par conséquent à l'eau qu'elle congèle.

250. **Propriétés chimiques du gaz ammoniac.** — L'ammoniaque est un gaz très-alcalin, qui bleuit fortement la teinture rouge de tournesol, verdit le sirop de violette et rougit la teinture de curcuma ; elle n'est pas une base énergique. En effet, une base n'est pas énergique par cela seul qu'elle colore en bleu la teinture de tournesol et qu'elle verdit le sirop de violette ; toutes les bases, même les plus faibles, jouissent de cette propriété. L'ammoniaque est même une base faible, car tandis que les alcalis comme la potasse, la soude, saponifient les corps gras, décomposent les alcools, l'ammoniaque ne produit aucun de ces

effets. Lorsqu'on fait chauffer du suif, de l'huile avec de la potasse ou de la soude, il se forme toujours un acide gras qui s'unit à la base ; avec l'ammoniaque on n'obtient pas le même résultat; elle forme avec les acides des sels parfaitement neutres qui se décomposent très-facilement et qui ne changent pas la couleur du tournesol. Cet alcali volatil provoque l'oxydation des métaux. Ainsi du cuivre peut se conserver au contact de la potasse ou de la soude, il s'oxyde au contraire très-vite lorsqu'il est mêlé à de l'ammoniaque. L'arsénite de cuivre additionné d'ammoniaque passe promptement à l'état d'arséniate.

1° *Action de la chaleur.* L'ammoniaque est décomposable par la chaleur et par une longue série d'étincelles électriques. Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'ammoniaque se décompose en ses éléments, azote et hydrogène ; on peut hâter la décomposition en introduisant des fils de cuivre dans le tube. Le cuivre, dans cette expérience, ne change pas de poids, mais il devient cassant. On recueille de cette manière de l'hydrogène mêlé d'azote qui brûle parfaitement.

2° *Action du chlore et de ses congénères.* Le chlore décompose l'ammoniaque en produisant de l'azote et du chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on verse, en effet, une dissolution d'ammoniaque sur une assiette et si l'on place dessus une éprouvette pleine de chlore, il se fait une absorption et il y a production de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$4AzH^3+3Cl=Az+3(AzH^3,HCl).$$

On réalise plus rapidement la combinaison avec du chlore sec. Lorsqu'on fait passer une bulle de chlore dans un flacon rempli de gaz ammoniac sur la cuve à mercure, il se forme un nuage de chlorhydrate d'ammoniaque solide, et une flamme jaunâtre a lieu. Quand on fait arriver une bulle de chlore dans une dissolution d'ammoniaque, sous une éprouvette sur la cuve à mercure, il se produit également un éclat lumineux au moment de la combinaison. Tant que la liqueur reste alcaline il n'y a aucun danger ; mais dès qu'elle n'est plus alcaline, le chlore décompose le chlorhydrate d'ammoniaque ; il se forme du chlorure d'azote $AzCl^3$, qu est très-détonant et très-dangereux. Dulong, qui a découvert ce dernier gaz, en a été victime par la perte d'un œil. Un gramme de ce corps suffit pour briser une éprouvette avec fracas. Le brome agit comme le chlore sur l'ammoniaque ; l'iode en contact avec l'ammoniaque produit l'iodure d'azote, qui détone au moindre frottement lorsqu'il est sec ; mais il est moins dangereux que le

chlorure d'azote. Dans cette réaction il se forme aussi de l'acide iodhydrique qui donne lieu à un dégagement de vapeurs blanches.

3° *Action du carbone.* Le carbone décompose l'ammoniaque. En effet, quand on fait passer du gaz ammoniac dans un tube de porcelaine contenant du charbon chauffé au rouge, le carbone s'unit à une partie de l'azote et met de l'hydrogène en liberté; il se forme du cyanogène C^2Az, qui, avec de l'hydrogène naissant, engendre de l'acide cyanhydrique HC^2Az, lequel à son tour se combine avec l'ammoniaque non décomposée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque qu'on peut recueillir dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

Réaction. $2AzH^3+2C=AzH^3,HC^2Az+2H$.

Pour constater la production du cyanhydrate d'ammoniaque, on introduit dans le tube en U un peu d'un sel de fer et un peu de potasse; il se fait aussitôt du bleu de Prusse. Le bore attaque comme le charbon l'ammoniaque; il se forme du borure d'azote qui n'est remarquable qu'au point de vue théorique.

251. **Théorie de l'ammonium.** — Avant de parler de l'ammonium, il est utile de remarquer que les sels d'ammoniaque ressemblent aux sels de potasse; ils sont isomorphes entre eux. Ainsi l'azotate de potasse est isomorphe à l'azotate d'ammoniaque, le chlorure de potassium ressemble au chlorhydrate d'ammoniaque; ils peuvent se remplacer dans un composé. Lorsqu'on verse du chlorure d'or dans une dissolution de chlorure de potassium, on a un précipité comme avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sulfate d'ammoniaque est isomorphe avec le sulfate de potasse. L'isomorphisme des sels de potasse et d'ammoniaque a donné lieu à la théorie de l'ammonium.

252. **Ammonium.** — Tous les sels ammoniacaux résultant de la combinaison d'un acide avec de l'ammoniaque renferment un équivalent d'eau qu'on ne peut pas enlever sans détruire les sels. Ainsi, le sulfate d'ammoniaque a pour formule AzH^3,SO^3,HO. Pour comparer ce sel avec le sulfate de potasse qui lui est isomorphe, quelques chimistes ont admis l'existence d'un corps hypothétique AzH^4 qu'ils regardent comme un corps simple jouant le rôle d'élément électro-positif s'unissant à l'élément électro-négatif. Ce corps a été appelé *ammonium*. Dans cette hypothèse, l'ammoniaque peut être comparée à une base métallique. Au lieu de représenter l'ammoniaque par AzH^3,HO, on lui donne la formule AzH^4O et on l'appelle *oxyde d'ammonium*, comme on dit oxyde de potassium. Ce corps hypothétique admis, le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3,HCl devient du chlorure d'ammonium AzH^4Cl, analogue au

chlorure de potassium KCl. Le sulfate d'ammoniaque AzH^3,SO^3,HO, analogue au sulfate de potasse KO,SO^3, est du sulfate d'ammonium, dont la formule s'écrit AzH^4O,SO^3.

Cette théorie, qu'on applique à tous les sels d'ammoniaque, est une hypothèse, puisque le radical *ammonium* n'a pu être isolé. Cependant, comme en chimie on cherche toujours à s'appuyer sur l'expérience, voici sur quoi repose l'hypothèse : lorsqu'on place un fragment de potasse humecté et creusé en forme de coupelle sur une lame de platine, si l'on verse à l'intérieur un peu de mercure, et si en même temps on fait communiquer le pôle négatif d'une pile avec l'intérieur de cette coupelle et le pôle positif avec la lame de platine, on voit se former un amalgame de potassium au milieu de la coupelle; en remplaçant le morceau de potasse par un morceau de sel ammoniac, creusé également en coupelle, on produit le même phénomène, le mercure s'unit au radical AzH^4 et met le chlore en liberté au pôle positif. De cette manière on a un amalgame d'ammonium qu'on désigne quelquefois sous le nom d'*hydrure ammonical de mercure*. On fait aujourd'hui l'expérience de cet amalgame d'une autre façon : dans un tube analogue à celui d'un baromètre, fermé par un bout, on verse une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on y ajoute un peu d'amalgame de potassium ou de sodium; on agite le mélange, une réaction se produit, le volume augmente d'une manière si considérable qu'il est quelquefois plus que doublé ; on obtient ainsi une matière pâteuse qui, versée sur une capsule, présente l'aspect métallique.

S'il est vrai qu'un sel oxygéné d'ammoniaque est un composé d'ammonium avec l'oxygène jouant le rôle de base, et d'un acide, on devrait mettre l'oxyde d'ammonium en liberté, lorsqu'on le remplace par de la potasse; mais ce corps paraît tellement instable qu'on n'a pu jusqu'ici le séparer à l'état d'oxyde d'ammonium; on obtient toujours, quand on l'isole, de l'eau et de l'ammoniaque. Au reste, l'amalgame d'ammonium, qui a l'apparence butyreuse, se défait peu à peu, le mercure reste à l'état métallique et l'ammoniaque se dégage sous forme de corbonate d'ammoniaque.

L'instabilité de l'amalgame d'ammonium a fait douter de l'existence de l'ammonium. En outre, quand on admet que le chlorhydrate d'ammoniaque a pour formule AzH^4Cl au lieu de AzH^3,HCl, il faut dire que de l'hydrogène se porte sur de l'hydrogène pour former du chlorure d'ammonium. Or on sait qu'en faisant passer du chlore dans un courant d'ammoniaque à une température de 80° à 90°, on produit de l'acide chlorhydrique; dans cette hypothèse, comment l'hydrogène peut-il se porter sur l'ammoniaque

pour former de l'ammonium, si à 90° il se sépare de l'ammoniaque pour s'unir au chlore? Ces objections, quoique sérieuses, ne détruisent pas l'hypothèse, parce que les mêmes éléments peuvent s'arranger de différentes manières et former des corps isomères.

253. **Utilité de l'ammonium.** — La théorie de l'ammonium sert à expliquer la formation d'une foule de composés, surtout en chimie organique. Actuellement on admet le *type ammoniaque* et le *type ammonium*. En partant de l'hypothèse qui regarde l'*ammonium* AzH^4 comme un corps jouant le rôle d'un métal, on peut enlever de l'hydrogène à ce corps et le remplacer tantôt par un métal, tantôt par du chlore, de l'iode, en un mot par un élément qui puisse former des composés jouissant de propriétés particulières.

254. **Composition de l'ammoniaque.** — Quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans une éprouvette placée sur le mercure, contenant un volume déterminé d'ammoniaque, on remarque que le gaz ammoniac augmente de volume : au bout d'un temps assez long le volume est doublé, s'il ne se fait pas de recomposition entre l'azote et l'hydrogène. Pour savoir la quantité d'azote et d'hydrogène contenue dans un volume donné d'ammoniaque, on fait passer sous l'eudiomètre 50 volumes, par exemple, de gaz ammoniac, puis, à l'aide d'une série suffisante d'étincelles électriques, on décompose le gaz jusqu'à ce qu'il ait doublé de volume.

Dans les 100 volumes du mélange on introduit 50 volumes d'oxygène, ce qui forme le total de 150 volumes; on fait passer l'étincelle électrique. Après la combustion, on trouve un résidu de 37,5 volumes, par suite 112,5 volumes ont disparu; mais ces 112,5 volumes, qui forment de l'eau, se composent de 75 d'hydrogène et de 37,5 d'oxygène. On peut en conclure que sur les 100 volumes du mélange il y avait 75 volumes d'hydrogène. Pour apprécier la proportion d'azote, on met les 37,5 volumes de gaz qui restent en contact avec un morceau de phosphore qui absorbe 12,5 volumes, c'est-à-dire l'oxygène restant; le résidu est alors de 25 volumes. Donc les 100 volumes du mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 volumes d'azote, condensés en 50 volumes. Quand on fait ainsi l'analyse par l'eudiomètre, on obtient un résultat moins exact qu'en combinant les éléments de l'ammoniaque, parce que, pour brûler de l'hydrogène, on est obligé d'introduire de l'oxygène, qui, avec l'azote, forme presque toujours un composé nitreux, lequel rend l'analyse inexacte.

255. **Usages de l'ammoniaque.** — L'ammoniaque est employée dans beaucoup d'industries pour saturer les acides. Une goutte ou

deux d'ammoniaque en dissolution dans un verre d'eau paralyse les effets de l'ivresse en neutralisant l'acide carbonique en excès. On s'en sert en dissolution dans l'eau pour arrêter les effets de la météorisation des animaux à l'époque des nouvelles herbes, on sature ainsi les acides carbonique et sulfhydrique qui se développent en trop grande abondance. Versée sur la morsure d'une vipère ou d'un animal venimeux, l'ammoniaque produit une espèce de vésicatoire qui arrête les progrès du mal. Dans l'atelier de teinture on fait usage du *sel ammoniac* pour préparer la composition d'étain qui sert à l'écarlate. Le sel ammoniac agit par l'ammoniaque qui le constitue ; il rend l'*eau régale* plus constante dans ses effets. Dans le virage des couleurs, la dissolution d'ammoniaque joue un grand rôle. Ainsi, pour dorer les jaunes, pour faire virer les couleurs *cramoisies*, lorsqu'elles tendent à la couleur cerise, on a recours à l'ammoniaque.

On fait usage de l'ammoniaque ou de l'urine pourrie, qui agit par son ammoniaque, dans le désuintage et le dégraissage des laines. Actuellement, cependant, on remplace avec avantage l'urine par le sous-carbonate d'ammoniaque. Toutes les fois qu'il faut neutraliser un acide sans agir sur une couleur ou sur un composé, on préfère l'ammoniaque à la potasse ou à la soude. Cependant l'avivage des couleurs par l'ammoniaque n'offre pas une grande stabilité à cause de la volatilité de ce gaz. L'ammoniaque entre dans la préparation de certains oxydes métalliques ; dans la fixation des mordants, elle agit comme agent oxydant. Elle entre dans la préparation de l'alun à base d'ammoniaque, du chlorure double d'ammonium et d'étain, du chromate d'ammoniaque. On a encore recours à ce gaz pour extraire certains principes colorants, pour former ou modifier des matières colorantes comme l'orseille, la cochenille.

L'ammoniaque agit comme agent oxydant et comme un agent excitateur. Ainsi il n'est pas rare de voir l'acide arsénieux passer à l'état d'arséniate sous l'influence de l'ammoniaque et de l'air.

On s'en sert pour dissoudre la partie nacrée des écailles d'ablettes, à l'effet d'en enduire l'intérieur des globules de verre destinés à former des perles fausses.

En médecine, l'ammoniaque est utilisée comme caustique ; on l'a employée sans succès pour cautériser les plaies faites par des animaux enragés. C'est un poison irritant, son contre-poison le plus simple est le vinaigre.

Dans l'analyse chimique on préfère l'ammoniaque à tous les alcalis lorsqu'il s'agit de neutraliser un acide, parce qu'on peut toujours la faire disparaître à volonté par la chaleur.

PHOSPHORE (Ph = 32)

256. **Historique.** — Le phosphore a été découvert deux fois, une première fois en 1669, par un industriel ruiné de Hambourg, nommé Brandt, qui, cherchant de l'or dans les produits de la distillation de l'urine, trouva un corps qui brûle à l'air et qui est lumineux dans l'obscurité. Son procédé, tenu secret, fut retrouvé peu de temps après, par un chimiste nommé Kunkel, qui le fit connaître à plusieurs personnes. Toutefois la véritable découverte du phosphore est due à Gahn, qui montra que les os renferment du phosphore, et le procédé qu'indiqua Scheele pour l'en extraire est encore suivi aujourd'hui.

257. **Origine du phosphore.** — Le phosphore contenu dans les os est emprunté aux aliments. En effet, quand les animaux sont nourris avec des substances non phosphatées, ils ont des os mous; au contraire, ils ont des os durs s'il y a des phosphates dans les matières alimentaires. C'est dans le sol que les aliments puisent les phosphates. Les plantes terrestres ont pour eux une prédilection comme les plantes marines en ont pour la potasse. Dans le sol il y a des phosphates, et particulièrement du phosphate de chaux, que les plantes prennent et qu'elles gardent jusqu'à la fructification. C'est alors que les phosphates passent dans la graine. Il est probable que les pays qui sont devenus infertiles après avoir été féconds, doivent leur stérilité à l'exportation des phosphates sous forme de blé ou de grain. Quand on apporte les déjections des animaux sur le sol, on amène bien du carbone et de l'azote que l'air pourrait donner à la rigueur, mais on apporte principalement un engrais qui contient des phosphates. On rencontre dans certains terrains crayeux des rognons de phosphate de chaux et de fer qui sont d'un grand secours à l'agriculture; les os qu'on livre au commerce sont aussi une source de phosphore. En Angleterre on grille les nodules de phosphate de chaux et de fer, on les mêle avec les os que l'on traite par l'acide sulfurique après les avoir pulvérisés, et on répand le mélange sur le sol comme engrais.

258. **Préparation du phosphore.** — On extrait le phosphore des os lorsqu'ils ont été calcinés. Les os sont composés de phosphate tribasique de chaux et de carbonate de chaux, logés dans une espèce de moule organique de nature gélatineuse. Selon la manière de traiter les os on en fait des produits différents. En effet, quand on trempe des os dans un acide à froid tel que l'acide chlorhydrique, on obtient, au bout de quelques heures, une

matière qui conserve encore la forme de l'os, mais qui est devenue flexible; c'est de la gélatine. Il suffit de la faire bouillir dans de l'eau pour la dissoudre et la convertir en colle. Si on brûle les os dans un vase ouvert, on calcine la matière organique, et on obtient des os friables qui, sous cette forme, sont employés à la préparation du phosphore. Lorsque au contraire on calcine les os à vase clos, on produit du noir d'os ou noir animal. Les os sont exploités sous ces trois formes dans l'industrie.

259. **Procédé industriel.** — Dans les arts on traite d'abord les os par l'eau chaude, à l'effet d'en retirer la matière grasse, qui sert à la fabrication des chandelles et des savons communs. Depuis quelque temps, on se sert, dans certaines fabriques, du sulfure de carbone pour enlever la graisse aux os. En effet, lorsqu'on met des os en contact avec du sulfure de carbone, ils finissent par abandonner le corps gras au liquide qui le dissout. Cette première opération terminée, on fait bouillir les os avec de l'eau dans des appareils autoclaves, sous une certaine pression, à l'effet d'en extraire la gélatine qui s'y dissout; on a ainsi du bouillon de gélatine, d'où on retire la gélatine par le refroidissement.

Lorsque les os ont été dégraissés et dégélatinés, on transforme le phosphate tribasique de chaux qui les constitue en phosphate acide de chaux. Pour cela on calcine les os, on les réduit en poudre et on les mêle avec de l'eau et de l'acide sulfurique en proportion convenable. Une décomposition a lieu, de l'acide carbonique se dégage avec effervescence, il reste une espèce de pâte composée de sulfate de chaux peu soluble dans l'eau, et de phosphate acide de chaux soluble. Dans cette opération on emploie de préférence l'acide sulfurique à tout autre acide, parce qu'il faut un acide énergique qui puisse former un composé insoluble ou peu soluble dans une liqueur acide. On filtre le mélange, le phosphate acide de chaux passe à travers le filtre, le sulfate de chaux, au contraire, reste sur le filtre. On évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, puis on la mêle avec du charbon en poudre.

Lorsque la matière a été convenablement desséchée, on la chauffe dans des cornues de terre réfractaire à cols très-inclinés, communiquant, à l'aide de tubes en cuivre, avec de l'eau renfermée dans des vases de même métal. A la température du rouge blanc, la matière se décompose, le phosphore distille, en même temps il se dégage de l'oxyde de carbone qui, entraînant avec lui un peu de phosphore, brûle au contact de l'air.

Dans l'industrie, on calcine les os dans des fours analogues aux fours à chaux, avant de les réduire en poudre, et on effectue leur mélange dans des cuviers revêtus de plomb à l'intérieur,

avec de l'eau acidulée. Ordinairement, pour 100 parties d'os on met 100 d'acide sulfurique marquant 50° à l'aréomètre Baumé, et on ajoute 100 litres d'eau bouillante; on est obligé d'ajouter beaucoup d'eau, parce que la matière tend à se prendre en pâte. 100 kilog. d'os donnent de 8 à 10 kilog. de phosphore.

Réactions. Lorsqu'on effectue la décomposition par la chaleur à une température suffisamment élevée, le charbon s'unit à l'oxygène, forme de l'oxyde de carbone qui se dégage, et le phosphore distille. Il reste dans la cornue un tiers environ de phosphate de chaux à l'état tribasique :

$$3(PhO^5,CaO)+10C=PhO^5,3CaO+2Ph+10CO.$$

La décomposition ne se produit bien qu'au rouge blanc; il sort alors de l'oxyde de carbone entraînant avec lui un peu de phosphore qui l'enflamme. On reconnaît à ce caractère que la distillation se fait convenablement. Outre l'oxyde de carbone il se forme encore d'autres gaz, surtout quand la température n'est pas suffisamment élevée, car on constate la présence d'un peu d'acide carbonique, d'hydrogène protocarboné, etc.

260. **Purification du phosphore.** — Autrefois on purifiait le phosphore en le faisant passer sous de l'eau chaude à travers une peau de chamois; il suffisait de comprimer la peau pour que le phosphore sortît par les pores, débarrassé du charbon et des

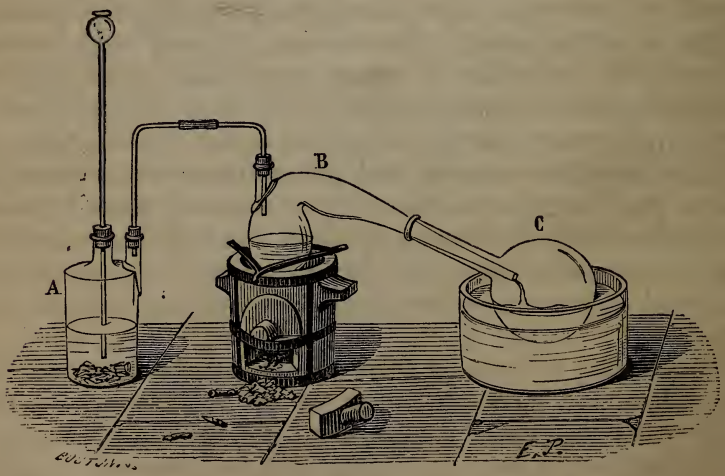

Fig. 82.

matières qu'il peut entraîner. Aujourd'hui on purifie le phosphore en le faisant d'abord passer à travers du noir animal dans un vase de cuivre entouré d'eau suffisamment chaude pour le

liquéfier. Le phosphore filtré tombe dans de l'eau, on le comprime ensuite dans une peau de chamois, et on obtient un phosphore parfaitement pur. Lorsqu'on veut l'avoir en bâton, on plonge dans le phosphore fondu sous l'eau l'extrémité d'un long tube légèrement conique, puis on aspire par l'autre bout; le phosphore monte à l'intérieur jusqu'à une certaine hauteur, on bouche rapidement le bout du tube par lequel on a aspiré, pour empêcher la colonne soulevée de retomber, puis on plonge le tube immédiatement dans l'eau froide; le phosphore, en se solidifiant, se contracte; il suffit alors d'une légère secousse pour faire tomber la baguette de phosphore dans l'eau. Dans les laboratoires on purifie le phosphore de la manière suivante : on chauffe du phosphore dans une cornue de verre B (fig. 82), à une température voisine de son point d'ébullition, en ayant soin de faire passer sur le phosphore un courant d'hydrogène venant d'un flacon A ou un courant d'azote qui transporte les vapeurs de phosphore dans un ballon C entouré d'un mélange réfrigérant. Le gaz hydrogène ou le gaz azote sert à empêcher le phosphore de s'enflammer au contact de l'air.

261. **Propriétés physiques du phosphore.** — Le phosphore est solide à la température ordinaire; il a une odeur d'ail; il est incolore, transparent et flexible quand il vient d'être fondu; on peut le rayer avec l'ongle. Sa densité est 1,84. A l'air il s'entoure d'une auréole bleuâtre visible dans l'obscurité, de là son nom de *phosphore*, qui veut dire *je porte la lumière*. Le phosphore fond à 35°,8 environ et distille à 282°. Sa vapeur est incolore; elle a pour densité, selon M. Dumas, 4,35.

Lorsqu'il renferme des matières étrangères, il devient cassant; $\frac{1}{1000}$ de soufre suffit pour lui communiquer cette propriété; sa cassure est vitreuse. Quand on le refroidit lentement, il cristallise. Le phosphore ordinaire fondu a l'apparence huileuse; si on l'agite rapidement dans cet état, il se met en poudre très-ténue, par suite de la solidification des gouttelettes. Le phosphore pur est mou et flexible; sous forme de bâton, il paraît amorphe; mais, en réalité, c'est un agrégat de cristaux comme le soufre. Si l'on pouvait fondre du phosphore à l'abri de l'air, on produirait une géode cristallisée analogue à celle qu'on obtient avec le soufre.

Le phosphore est soluble dans les huiles essentielles, les corps gras, l'essence de térébenthine, la benzine, les carbures d'hydrogène et principalement dans le sulfure de carbone et le chlorure de soufre.

262. **Modifications moléculaires du phosphore.** — Le phosphore est susceptible de subir des modifications isomériques très-

remarquables. Chauffé à 70° et refroidi brusquement, il devient noir; porté, dans un vase clos, à une température comprise entre 230° et 250° pendant plusieurs heures, il change d'état; d'incolore qu'il était il devient rouge, ne cristallise plus; c'est le *phosphore amorphe*. On savait depuis longtemps qu'en brûlant du phosphore à l'air on obtenait toujours une couche rouge désignée sous le nom d'*oxyde rouge de phosphore*. Cette matière n'était rien autre chose que du phosphore amorphe. M. Schrœtter de Vienne est le premier qui, il y a vingt ans, ait remarqué cette propriété et l'ait appliquée.

263. **Préparation industrielle du phosphore amorphe.** — A Birmingham en Angleterre, et à Lyon en France, on prépare le phosphore rouge ou phosphore amorphe, en chauffant à vase clos, dans des cylindres de fonte, du phosphore pendant plusieurs jours, à une température comprise entre 230° et 240°. A 250°, le phosphore ordinaire est transformé en phosphore rouge; si l'on portait la température jusqu'à 300°, le phosphore rouge changerait d'état, il redeviendrait du phosphore ordinaire; de sorte que la modification allotropique a lieu dans une limite de 20° à 30°.

264. **Propriétés comparatives des deux phosphores.** — Le phosphore change de nature selon la température à laquelle il a été porté; il est *allotropique* comme l'oxygène, le soufre, le sélénium; cette propriété est encore plus caractérisée dans le phosphore que dans les autres métalloïdes. En effet, le phosphore amorphe ou phosphore rouge est insoluble dans le sulfure de carbone et dans le chlorure de soufre, tandis que le phosphore blanc y est soluble. On profite dans les arts de cette propriété pour séparer le phosphore rouge du phosphore blanc. Le phosphore ordinaire cristallise, le phosphore rouge ne cristallise pas; le premier est transparent et incolore, le second est opaque et rouge; le phosphore blanc s'enflamme à 60°, le phosphore rouge ne brûle que vers 230°; en outre, le phosphore rouge est attaqué très-faiblement à chaud par l'acide azotique; le phosphore blanc, au contraire, est attaqué violemment par le même acide. Le phosphore rouge n'est pas un poison, le phosphore blanc est très-délétère.

La chaleur, la lumière, le chlore, l'iode en petite quantité, transforment le phosphore blanc en phosphore rouge, mais on en ignore la cause; toutefois, on croit qu'elle est de même nature que celle qui change le soufre dur en soufre mou, et l'oxygène en ozone et réciproquement.

265. **Propriétés chimiques des deux phosphores.** — L'oxygène n'agit pas de la même manière sur les deux phosphores. Le

phosphore ordinaire exposé à l'air émet des vapeurs blanches, comme on peut le constater en plaçant un bâton de phosphore sous une éprouvette pendant quelques instants; il répand une odeur particulière qui est celle de l'ozone et bleuit le papier ozonométrique. Il se combine probablement avec l'oxygène changé en ozone; en même temps il produit l'acide phosphatique, qui est un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux. Le phosphore rouge n'éprouve rien de semblable au contact de l'air; c'est une matière inerte qui ne donne pas d'odeur quand elle est pure. Comparé à l'oxygène, le phosphore, à l'état de phosphore rouge, est analogue à l'oxygène ordinaire; à l'état de phosphore blanc, il ressemble à l'ozone. Le phosphore ordinaire est lumineux dans l'obscurité, c'est même cette propriété qui a donné lieu à la création du mot *phosphorescence*. La lumière qu'il produit tient à deux causes, à la vaporisation et à la combustion du phosphore; toutefois, la phosphorescence de certains minéraux doit être attribuée aux vibrations des molécules. En effet, lorsqu'on se frotte les mains avec un peu de sulfure de carbone après avoir touché du phosphore, on les rend lumineuses dans l'obscurité. Une allumette frottée contre un mur laisse une trace de phosphore qui paraît lumineuse dans un lieu non éclairé. Le phosphore ordinaire brûle avec intensité dans l'oxygène, en donnant naissance à de l'acide phosphorique, si l'oxygène est en excès, et à de l'acide phosphoreux, si le phosphore domine. Le phosphore rouge plongé dans l'oxygène, après avoir été enflammé, continue à brûler, mais plus difficilement.

266. **Action du chlore, du brome, de l'iode.** — Dans le chlore, le phosphore ordinaire brûle en produisant du perchlorure de phosphore $PhCl^5$; mais la flamme est faible à cause de la volatilité du perchlorure; le phosphore rouge brûle également dans le chlore, mais plus lentement, en formant le même chlorure. Dans le brome, le phosphore ordinaire brûle avec projection. Si dans un petit tube en verre on verse un peu de brome, et si on jette dessus une parcelle de phosphore, une détonation a lieu. L'expérience exige de grandes précautions. Un morceau de phosphore placé sur une brique en contact avec de l'iode finit par s'enflammer.

267. **Action du soufre.** — Quand on fond sous l'eau 1 partie de phosphore avec 2 de soufre, on obtient un produit cristallisé; mais dès que la température atteint 120°, il se fait une explosion très-énergique. L'expérience est fort dangereuse, on a toujours une détonation quand on opère sur du phosphore et du soufre bien secs. On a également uue explosion lorsqu'on fait arriver de

l'iode dans du phosphore fondu sous de l'acide chlorhydrique.

268. **Action des métaux sur le phosphore.** — Le phosphore attaque les métaux, un vase de platine ne résiste pas à l'action du phosphore. Quand on jette un morceau de phosphore sur une lame de platine chauffée au rouge, elle est percée presque aussitôt. Si l'on calcine les matières du cerveau dans un vase de platine, il est attaqué, parce que le cerveau contient du phosphore.

269. **Propriété réductrice.** — Le phosphore est un agent réducteur très-énergique. Lorsqu'on trempe une bougie dans une dissolution de phosphore, si, après l'avoir fait sécher, on la plonge dans une dissolution alcoolique de nitrate de mercure ou de sulfate de cuivre, le mercure ou le cuivre se dépose à l'état métallique sur la bougie. C'est sur cette propriété qu'on s'appuyait lorsqu'on voulut autrefois revêtir les bougies d'une couche de cuivre, de mercure, d'argent, etc. Pratiquement on dissout le phosphore dans le sulfure de carbone, et le sel de cuivre ou de mercure dans l'alcool, puis on trempe les bougies alternativement dans les deux dissolutions. Au bout de quelques heures la réduction a lieu.

270. **Manière de reconnaître la présence du phosphore.** — Lorsqu'on veut reconnaître rapidement la présence du phosphore dans des intestins par exemple, on soumet les matières suspectes, mélangées avec de l'eau, à la distillation dans une cornue de verre; on aperçoit dans l'obscurité une lumière phosphorescente qui décèle la présence du phosphore, s'il y en a. Pour le succès de l'opération, on agite le liquide. Cette analyse préliminaire n'empêche pas de rechercher le phosphore par les autres moyens connus.

271. **Usages du phosphore.** — Le phosphore sert dans les laboratoires et dans les arts. Dans les laboratoires on l'emploie pour absorber l'oxygène : ainsi, lorsque l'on introduit sous une éprouvette, sur la cuve à eau, un certain volume de gaz contenant de l'oxygène, et un bâton de phosphore, l'oxygène est enlevé au bout de deux heures environ par le phosphore; il se forme des fumées de vapeurs blanches. Dans l'oxygène sec et pur, le phosphore ne produit pas de vapeurs blanches; mais dès qu'on introduit quelques bulles d'azote, par exemple, les vapeurs apparaissent. L'azote ne fait qu'écarter les molécules. Lorsqu'on se sert du phosphore pour absorber l'oxygène, on doit toujours remarquer que la vapeur du phosphore peut être modifiée par un gaz étranger. Ainsi, si dans un volume d'air, sous une éprouvette, on introduit quelques bulles d'hydrogène bicarboné, le phosphore reste sans action sur l'air, il ne se produit plus de vapeurs blanches. On peut

expérimenter de la manière suivante : sous une éprouvette pleine d'air on introduit un bâton de phosphore et un morceau de papier imprégné d'essence de térébenthine; le phosphore n'agit pas sur l'oxygène de l'air, il n'y a plus de vapeurs blanches. Ces faits indiquent avec quelle réserve il faut accepter une analyse par le phosphore d'un mélange de gaz dans lequel entre l'oxygène, à cause des corps étrangers. Il est bon de voir, après l'expérience, si une dissolution de pyrogallate de potasse ne serait pas modifiée par les gaz qui restent, ce qui indiquerait la présence de l'oxygène. Dans les arts, le phosphore sert surtout pour la préparation des allumettes.

272. **Allumettes.** — L'allumette est un morceau de bois résineux qu'on a trempé dans du soufre fondu et dans une pâte contenant du phosphore. Le moindre frottement détermine l'inflammation du soufre par le phosphore. Dans le principe on se servait de *briquets phosphoriques;* on mettait du phosphore en très-petits morceaux dans un tube de verre, on y plongeait les allumettes soufrées pour prendre une parcelle de phosphore, puis on les enflammait par le frottement. Aujourd'hui on imprègne les allumettes soufrées d'une pâte formée de gomme ou de colle forte, de phosphore et d'une matière colorante telle que du vermillon, du bleu de Prusse.

Dans cette préparation il y a deux inconvénients graves : d'abord le phosphore ordinaire absorbe l'humidité et par suite humecte les allumettes; en second lieu, les ouvriers qui préparent ces allumettes sont atteints de la nécrose des os du nez : on a remarqué, en effet, que le maniement fréquent du phosphore donnait lieu à la carrie des os de la mâchoire; en outre, il y a des dangers d'incendie avec le phosphore ordinaire; de plus, c'est un poison très-actif.

On a cherché à remédier à ces causes d'accidents en employant le phosphore rouge ou phosphore amorphe, qui n'a pas d'action toxique sur l'économie animale, et qui s'enflamme plus difficilement. L'inconvénient que présente l'emploi de ce phosphore, c'est qu'il faut ajouter à la pâte du chlorate de potasse, qui est explosif quand on le broie en grande quantité. On est parvenu à éviter les inflammations spontanées en mettant la pâte contenant le chlorate de potasse sur l'allumette et le phosphore sur une boîte; on ne produit de cette manière la combustion que par le frottement de l'allumette contre la partie imprégnée de phosphore. La composition des pâtes varie un peu selon les fabriques. Voici l'une des recettes le plus en usage : chlorate de potasse 6, sulfure d'antimoine 2 à 3, coke 2 à 3, colle forte 3 à 6. On fait tremper la

colle pendant 5 à 6 heures, puis on la fond au bain-marie et on la mêle avec les matières bien broyées. La colle forte est moins hygrométrique que la gomme arabique, c'est à cause de cela qu'on la préfère. On trempe les allumettes dans du soufre fondu, puis dans cette pâte. Le frottoir est formé d'un enduit composé de 10 de phosphore, 8 de bioxyde de manganèse ou de sulfure d'antimoine, et de 3 à 6 de colle. On met une couche de cette matière sur des feuilles de carton ; il suffit alors de frotter les allumettes contre ce corps pour les enflammer.

Dans les *allumettes de salon* on a essayé de remplacer le soufre par l'acide stéarique, mais sans beaucoup de succès. On a fait également des allumettes sans phosphore, en recouvrant le bois de matières qui prennent feu par le frottement.

273. **Danger et remède.** — Dans le maniement du phosphore on est exposé à des brûlures très-douloureuses, parce que le phosphore, qui est un agent très-corrosif, s'acidifie de plus en plus à l'air. On amoindrit la douleur en lavant longtemps les plaies d'abord dans de l'eau fraîche, puis dans une eau légèrement alcaline. On emploie avec succès de l'eau contenant un peu de potasse ou mieux de magnésie. Le meilleur remède contre un empoisonnement par le phosphore paraît être l'hypochlorite de magnésie.

Pour éviter toute cause d'incendie, on doit toujours conserver le phosphore dans de l'eau distillée. On conseille l'emploi du phosphore amorphe de préférence au phosphore ordinaire, parce qu'il n'est pas aussi dangereux ; toutefois on ne peut pas affirmer qu'il soit salubre.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE

274. **Historique.** — Le phosphore forme avec l'oxygène trois composés définis, savoir : l'*acide phosphorique* PhO^5, l'*acide phosphoreux* PhO^3 et l'*acide hypophosphoreux* PhO. L'*acide phosphatique* Ph^3O^{13} n'est qu'un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux.

ACIDE PHOSPHORIQUE

L'acide phosphorique peut se présenter sous deux états, à l'état anhydre et à l'état hydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE ($PhO^5 = 72$)

275. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on prépare l'acide

phosphorique anhydre en brûlant sous une cloche placée sur une assiette un morceau de phosphore sec. Pour le succès de l'opération, on met sous la cloche une capsule pleine de chaux vive pendant quelques heures, afin de dessécher l'air (fig. 83) ; on la retire ensuite, et on la remplace par une petite capsule contenant un morceau de phosphore qu'on enflamme avant de l'introduire sous la cloche. La combustion continue tant qu'il y a sous la cloche une quantité suffisante d'oxygène. Après l'expérience, on rassemble l'acide phosphorique à l'aide d'une lame de platine, et on le met dans un flacon parfaitement bouché. On rend l'opération continue par le procédé suivant (fig. 84) : on fait arriver un courant continu d'air sec dans un ballon dans lequel brûle du phosphore.

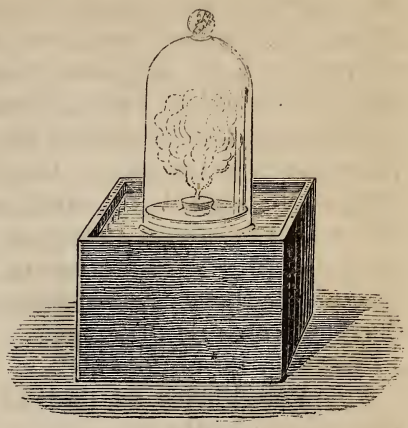

Fig. 83.

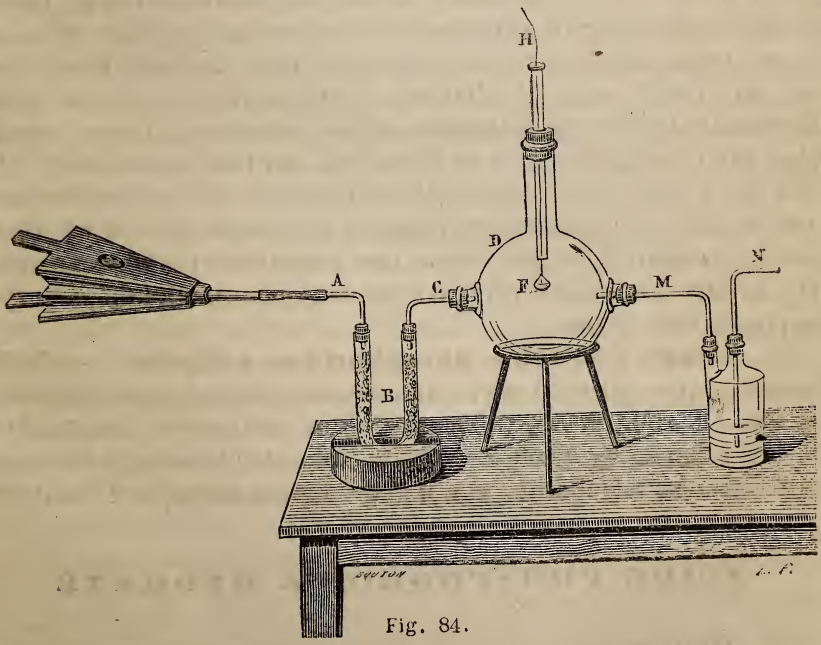

Fig. 84.

Au ballon D on adapte en C un tube B ayant la forme d'un U, contenant du chlorure de calcium, pour dessécher l'air qui arrive,

et on force l'air dépouillé de son oxygène à sortir par le tube N après avoir traversé le ballon D. Pour expérimenter, on fait tomber par l'ouverture H un petit morceau de phosphore dans une capsule en F; lorsqu'on l'a enflammé au moyen d'une tige de métal, on bouche l'ouverture H, puis, à l'aide d'un soufflet qu'on adapte en A, on fait arriver l'air sur le phosphore, qui, en brûlant, se combine avec l'oxygène. A mesure que le phosphore s'éteint, on fait retomber par le tube H un morceau de phosphore dans la capsule F. Pour le succès de l'opération, on doit essuyer le phosphore avec du papier joseph avant de l'introduire dans le ballon. Au lieu de souffler de l'air on pourrait adapter en A un tube communiquant avec un gazomètre contenant de l'oxygène. Dans cette préparation il se forme toujours un peu d'oxyde rouge de phosphore.

Réaction. $Ph+5O=PhO^5$.

276. **Propriétés de l'acide phosphorique.** — L'acide phosphorique anhydre se présente sous la forme d'une matière solide pulvérulente blanche. Cet acide est l'analogue de l'acide sulfurique solide; exposé à une température élevée, il se fond et devient vitreux; il diffère alors de l'acide sulfurique solide, parce que ce dernier se décompose. Si la chaleur est très-intense, l'acide phosphorique devient vaporisable. C'est ce qui explique pourquoi on ne peut pas se servir de cet acide pour faire du phosphore, car, en contact avec le charbon, il disparaîtrait. L'acide phosphorique anhydre est tellement avide d'oxygène qu'une parcelle jetée sur l'eau produit, en se dissolvant, un bruit analogue à celui d'un fer rouge. C'est dans cette expérience qu'on aperçoit souvent des traces de phosphore rouge. Une dissolution d'acide phosphorique anhydre évaporée dans une capsule de platine ne repasse plus à l'état d'acide anhydre, il reste toujours en combinaison avec un équivalent d'eau.

277. **Usage de l'acide phosphorique anhydre.** — L'acide phosphorique anhydre sert dans les laboratoires pour dessécher les gaz. On remplit des tubes en U d'un mélange de cet acide et de verre concassé, et on les adapte, selon les besoins, à des appareils dans lesquels il faut faire arriver des gaz exempts d'humidité.

ACIDE PHOSPHORIQUE HYDRATÉ

278. **Historique.** — L'acide phosphorique forme avec l'eau trois composés distincts : l'*acide phosphorique monohydraté,* appelé *acide métaphosphorique* PhO^5,HO; l'*acide phosphorique bihydraté,*

nommé *acide pyrophosphorique* $PhO^5,2HO$, et l'*acide phosphorique trihydraté* ou *acide phosphorique ordinaire* $PhO^5,3HO$.

279. **Préparation de l'acide phosphorique monohydraté.** — On prépare l'acide monohydraté ou l'acide métaphosphorique en chauffant dans un creuset de platine une dissolution d'acide phosphorique anhydre. Par la chaleur on enlève l'eau, à l'exception du dernier équivalent. Si l'on chauffait trop l'acide monohydraté, il ne se décomposerait pas, mais il se volatiliserait. A une température moins élevée, il se vitrifie ; c'est à cause de cette propriété qu'on a fabriqué le phosphate d'ammoniaque, avec lequel on rend les tissus ininflammables.

En effet, quand on brûle un tissu imprégné d'une dissolution de phosphate d'ammoniaque, l'ammoniaque se dégage et l'acide phosphorique monohydraté reste sous la forme d'une matière vitreuse.

280. **Propriétés.** — L'acide phosphorique monohydraté est vitreux et incristallisable ; mis en contact avec une dissolution de soude caustique en excès, de manière que la réaction soit alcaline, il forme du phosphate de soude ; si l'on fait évaporer la liqueur et si on analyse ensuite le sel, on constate que l'équivalent d'eau a été remplacé par un équivalent de soude. Quand on traite ce phosphate de soude en dissolution dans l'eau par un sel de plomb ou par un sel d'argent, on a un précipité blanc de phosphate de plomb ou d'argent. Si on analyse le précipité en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur le phosphate de plomb ou d'argent, on trouve qu'un équivalent de plomb ou d'argent a remplacé l'équivalent de soude. L'acide phosphorique monohydraté précipite les sels de baryte à l'état de phosphate de baryte insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans les acides ; il précipite également l'albumine (blanc d'œuf) à dose même très-petite ; si l'albumine était en excès, le précipité disparaîtrait.

281. **Acide pyrophosphorique.** — On prépare l'acide pyrophosphorique en chauffant dans une capsule de platine le phosphate de soude tribasique $(NaO)^2,HO,PhO^5$, de manière à lui enlever l'équivalent d'eau. On dissout ensuite le sel dans de l'eau avec un sel d'argent ou un sel de plomb, on a ainsi un pyrophosphate d'argent ou de plomb, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne de l'acide pyrophosphorique en dissolution et un sulfure d'argent ou de plomb insoluble ; on filtre la liqueur et on la fait évaporer :

$$(PbO)^2,PhO^5+2HS=2(PbS)+PhO^5,2HO.$$

282. **Propriétés.** — L'acide pyrophosphorique est un acide vitreux comme l'acide métaphosphorique; son nom lui vient de ce qu'en chauffant du phosphate de soude tribasique dans une capsule de platine, il se modifie; car si on le dissout dans de l'eau avec un sel d'argent, il donne un précipité blanc et non un précipité jaune comme le phosphate de soude tribasique, et il ne précipite plus l'albumine. A cause de cette disparition de l'eau par la chaleur et de cette nouvelle propriété, on a donné à cet acide le nom d'acide pyrophosphorique, et par suite au sel de soude le nom de pyrophosphate de soude.

283. **Acide phosphorique ordinaire.** — On prépare l'acide phosphorique ordinaire $PhO^5,3HO$ en chauffant dans une cornue de verre (fig. 85) du phosphore avec de l'acide azotique et en recueil-

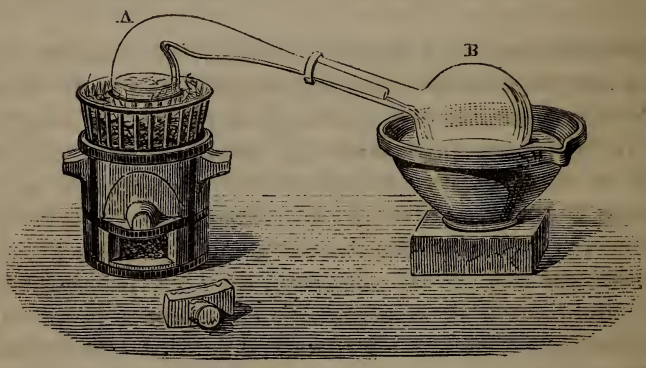

Fig. 85.

lant le produit qui distille dans un ballon entouré d'eau froide. L'acide phosphorique qui se forme reste dans la cornue, et du bioxyde d'azote et des vapeurs rutilantes passent dans le récipient. Comme les gaz entraînent un peu d'acide azotique, de temps en temps on reverse le liquide qui a distillé dans la cornue. On continue l'opération jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. Ordinairement on mêle une partie de phosphore avec 12 à 13 parties d'acide azotique étendu, marquant 1,20 à l'aréomètre. On arrête la distillation lorsque l'acide phosphorique a la consistance d'un sirop.

On pourrait préparer l'acide phosphorique ordinaire en traitant le phosphate monobasique de chaux $CaO,2HO,PhO^5$ par de l'alcool; ce liquide dissout l'acide phosphorique et précipite la chaux, il suffit de filtrer la liqueur et de l'évaporer.

On obtient encore de l'acide phosphorique en faisant tomber goutte à goutte de l'eau sur du pentachlorure de phosphore

$PhCl^5$, un vif dégagement de chaleur a lieu avec production d'acide chlorhydrique; on évapore la liqueur, l'acide chlorhydrique s'en va et l'acide phosphorique reste :

$$PhCl^5+8HO=PhO^5,3HO+5HCl.$$

284. **Propriétés de l'acide phosphorique ordinaire.** — L'acide phosphorique ordinaire, qui est un acide à 3 équivalents d'eau, est le plus important de tous les acides formés par le phosphore. C'est lui qu'on trouve dans la nature à l'état de phosphate tribasique. Il peut cristalliser; il rougit fortement la teinture de tournesol. Lorsqu'on le chauffe, il se fond et prend la forme d'une masse vitreuse. Par la calcination on le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique, mais on ne peut jamais le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre. Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque le métal.

185. **Caractères distinctifs des acides phosphoriques.** — Les acides métaphosphorique, pyrophosphorique et phosphorique ordinaire, présentent ce caractère spécial qu'ils peuvent former des sels en remplaçant l'eau de combinaison par une base dont la proportion varie comme celle de l'eau. Ainsi l'acide phosphorique monohydraté forme une série de sels connus sous le nom de *métaphosphates* RO,PhO^5 (R représentant un radical quelconque).

L'acide phosphorique bihydraté forme des *pyrophosphates* ayant pour formule $2RO,PhO^5$ ou RO,HO,PhO^5. L'équivalent d'eau HO joue le rôle de base.

Enfin l'acide phosphorique trihydraté ou l'acide ordinaire engendre les phosphates ordinaires représentés par

$$3RO,PhO^5;—2RO,HO,PhO^5;—RO,2HO,PhO^5.$$

L'acide métaphosphorique précipite en blanc, comme nous l'avons dit, l'albumine, le chlorure de baryum, les sels d'argent et les sels de plomb. L'acide pyrophosphorique ne précipite ni l'albumine ni le chlorure de baryum, mais il précipite en blanc l'azotate d'argent.

L'acide phosphorique ordinaire ne précipite ni l'albumine ni le chlorure de baryum, mais il précipite les sels de plomb et les sels d'argent à l'état tribasique. Le précipité d'argent n'apparaît pas quand on emploie l'azotate d'argent, parce qu'il est soluble dans l'acide azotique. Pour faire apparaître le précipité, il suffit d'ajouter un peu d'ammoniaque.

Ce qui distingue l'acide pyrophosphorique de l'acide phospho-

rique ordinaire, c'est que ce dernier précipite en jaune les sels d'argent, tandis que le premier les précipite en blanc.

286. **Composition de l'acide phosphorique.** — On peut déterminer la composition de l'acide phosphorique anhydre en faisant passer un courant d'oxygène sur un poids connu de phosphore amorphe, porté à une certaine température; on pèse l'acide obtenu et on déduit le poids de l'oxygène absorbé. Pour avoir le poids d'eau contenu dans l'acide phosphorique hydraté, on suit la méthode qui sert à déterminer le poids d'eau renfermé dans l'acide sulfurique.

287. **Usages de l'acide phosphorique.** — L'acide phosphorique ordinaire n'a pas d'usage à l'état de liberté; mais, à l'état de combinaison, il entre dans une foule de matières minérales et animales. C'est lui qui constitue le phosphate de chaux qui existe dans les os, le phosphate d'alumine, de magnésie, de fer, de manganèse que l'on trouve dans la nature. Parmi les phosphates doubles, il en est un qui est très-important parce qu'il sert à doser l'acide phosphorique; c'est le *phosphate ammoniaco-magnésien.* En effet, quand dans une dissolution d'un sel de magnésie on verse du carbonate d'ammoniaque, après avoir ajouté à la liqueur un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, pour empêcher que la magnésie ne se précipite, si l'on introduit une dissolution d'un phosphate, il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Le phosphate de soude est employé comme purgatif en médecine; on en fait usage pour vernir la poterie et pour faire des analyses au chalumeau.

ACIDE PHOSPHOREUX (PhO^3)

288. **Préparation.** — On prépare l'acide phosphoreux en faisant arriver du chlore sur du phosphore fondu dans de l'eau chaude; tant que le phosphore est en excès, il se forme du protochlorure de phosphore, que l'eau décompose en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à une dissolution d'acide phosphoreux.

Réaction. $3HO+PhCl^3=3HCl+PhO^3$.

On obtient encore cet acide en faisant passer un petit courant d'air sur du phosphore chauffé dans un tube de verre. Pour le succès de l'opération, il faut que l'oxygène ne soit pas en excès. L'acide phosphoreux se condense dans la partie froide du tube.

289. **Propriétés.** — L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil. Mis en contact avec une base, il forme un phosphite renfermant au moins un équivalent d'eau que la chaleur ne

peut enlever. M. Wurtz a établi une théorie dans laquelle, au lieu d'indiquer l'acide phosphoreux par PhO^3,HO, il le représente par PhO^4,H. Considéré ainsi, on voit que l'acide phosphoreux est un agent réducteur analogue à l'acide sulfureux.

290. **Usages de l'acide phosphoreux.** — L'acide phosphoreux n'a pas d'usage à l'état libre; mais, à l'état de phosphite, il peut servir comme agent réducteur. Ainsi, quand on verse une dissolution d'acide phosphoreux dans une dissolution d'acide sulfureux, il se fait un dépôt de soufre; l'acide sulfureux est décomposé, et l'acide phosphoreux passe à l'état d'acide phosphorique. Cette réaction donne le moyen de reconnaître s'il y a de l'acide phosphoreux dans de l'acide phosphorique. L'acide phosphoreux ou un phosphite chauffé avec de l'oxyde de mercure le réduit à l'état métallique et passe à l'état d'acide phosphorique. Il réduit également les sels d'or et d'argent.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX (PhO)

291. **Préparation.** — On obtient de l'acide hypophosphoreux en faisant chauffer du phosphore dans une dissolution alcaline, dans de l'eau de baryte, par exemple; on produit de l'hypophosphite de baryte, qu'il suffit ensuite de décomposer par de l'acide sulfurique; il se fait du sulfate de baryte insoluble et de l'acide hypophosphoreux soluble; on filtre le mélange et on concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse.

292. **Propriétés.** — L'acide hypophosphoreux est un corps blanc, visqueux, très-avide d'oxygène, jouissant d'une faculté réductrice plus forte que celle de l'acide phosphoreux.

A l'état d'hydrate il a pour formule $PhO,3HO$. Quand on fait l'analyse d'un hypophosphite, on le trouve toujours formé de 1 équivalent de base et 2 équivalents d'eau; par suite, la composition des hypophosphites serait représentée par $RO,PhO,2HO$. (R indique le radical).

Lorsque dans une dissolution d'un sel de cuivre on verse de l'acide hypophosphoreux, si on chauffe le mélange, une décomposition a lieu, il se forme de l'hydrure de cuivre, lequel, chauffé plus fortement, abandonne son hydrogène et donne du cuivre.

293. **Usage de l'acide hypophosphoreux.** — L'acide hypophosphoreux n'a pas d'usage à l'état libre, mais à l'état d'hypophosphite il pourrait être employé comme agent réducteur.

ACIDE PHOSPHATIQUE (Ph^3O^{13})

294. **Préparation.** — Pour obtenir de l'acide phosphatique,

on place dans un entonnoir A (fig. 86) des tubes de verre ouverts par les deux bouts, à l'intérieur desquels on a introduit de petits bâtons de phosphore; les tubes de verre ne servent qu'à isoler les bâtons de phosphore; on met ensuite l'entonnoir sur un flacon sous une cloche. Il est bon d'ajouter un peu d'eau sous la cloche, afin de saturer l'air d'humidité. Le phosphore disparaît peu à peu sous forme d'un liquide sirupeux qui coule dans le flacon. Ce liquide, qui porte le nom d'*acide phosphatique*, ne paraît être qu'un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux; en effet :

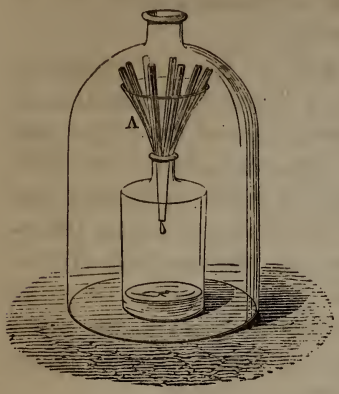

Fig. 86.

$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5 + PhO^3.$$

La composition n'est pas bien connue.

295. **Usages.** — L'acide phosphatique pourrait servir à la préparation de l'hydrogène phosphoré.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés, savoir : l'*hydrogène phosphoré gazeux* PhH^3, l'*hydrogène phosphoré liquide* PhH^2, et l'*hydrogène phosphoré solide* Ph^2H.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX ($PhH^3 = 35$)

296. **Historique.** — L'hydrogène phosphoré gazeux, spontanément inflammable, a été obtenu pour la première fois par Gengembre, en 1783, en chauffant dans un ballon du phosphore avec une dissolution de chaux; plus tard H. Davy le prépara dans un état de pureté plus grand, en chauffant une dissolution d'acide phosphoreux; seulement, le gaz n'était plus spontanément inflammable.

297. **Préparation de l'hydrogène phosphoré gazeux.** — On prépare l'hydrogène phosphoré gazeux de plusieurs manières :

1° On peut chauffer dans un ballon des boulettes de chaux dans lesquelles on a mis de petits fragments de phosphore. Pour le succès de l'opération, on introduit d'abord un mélange de ces boulettes et de chaux, puis on achève de remplir le ballon de chaux éteinte, afin d'éviter la formation d'un mélange détonant (fig. 87).

On adapte ensuite à l'appareil un tube qui plonge sous l'eau

par l'une de ses ouvertures, et on chauffe modérément le ballon. Peu après, des bulles de gaz hydrogène phosphoré s'échappent

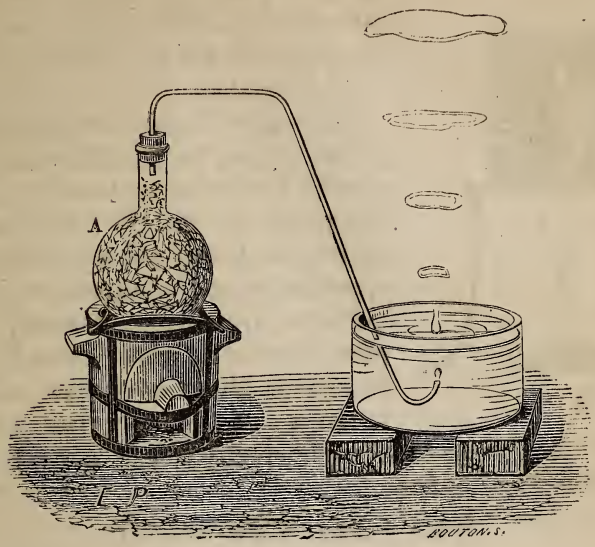

Fig. 87.

et s'enflamment au contact de l'air, en produisant des couronnes de fumée blanche. On peut recueillir le gaz sous une éprouvette pleine d'eau.

Réaction. En présence du phosphore, l'eau est décomposée, il se forme de l'hydrogène phosphoré et de l'hypophosphite de chaux; il y a toujours un peu d'hydrogène libre qui se dégage :

$$3CaO+4Ph+9HO=3(CaO,2HO,PhO)+PhH^3.$$

2° On obtient le même gaz en décomposant le phosphure de calcium par de l'acide chlorhydrique. Il suffit pour cela de verser dans un verre une dissolution d'acide chlorhydrique et d'y faire tomber peu à peu de petits fragments de phosphure de calcium; l'acide décompose le phosphure, il se produit du chlorure de calcium, et de l'hydrogène phosphoré se dégage en brûlant au contact de l'air.

298. **Préparation du phosphure de calcium.** — Le phosphure de calcium qu'on emploie est un mélange complexe de phosphate de chaux, de phosphure de calcium et de chaux non attaquée. Il se prépare en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux vive chauffée au rouge. Pour cela, on met dans un petit ballon A quelques morceaux de phosphore, puis on adapte ce ballon à la partie inférieure d'un creuset en terre B

(fig. 88), qu'on remplit de chaux vive. Lorsqu'il est fermé, on l'entoure de charbons ardents, de manière à chauffer fortement la chaux, puis, à l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe le phosphore, qui, en passant à l'état de vapeur, se combine avec la chaux.

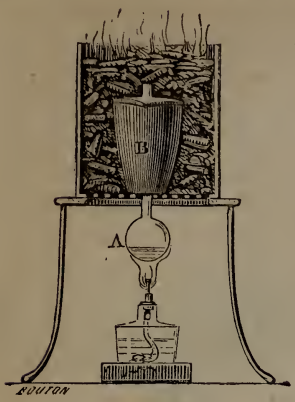

Fig. 88.

On pourrait obtenir l'hydrogène phosphoré gazeux en chauffant dans une cornue de l'acide phosphoreux à l'état sirupeux, ou de l'acide hypophosphoreux; mais alors le gaz qui se dégage n'est plus spontanément inflammable, il ne brûle qu'après avoir été enflammé. On prend, pour faire cette expérience, l'acide phosphatique. L'eau qui entre dans le mélange se décompose; par son oxygène elle donne lieu à de l'acide phosphorique, et par son hydrogène à de l'hydrogène phosphoré :

$$4PhO^3+3HO=PhH^3+3(PhO^5).$$

299. **Propriétés de l'hydrogène phosphoré.** — L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore, d'une odeur d'ail très-prononcée; sa densité est 1,185. Il est peu soluble dans l'eau, mais il l'est beaucoup plus dans l'alcool, l'éther et dans les essences de térébenthine, de pétrole, etc. L'hydrogène phosphoré gazeux à l'état de pureté ne brûle au contact de l'air que lorsqu'il est porté à une température voisine de 100°; mais il brûle spontanément dès qu'il renferme des traces d'hydrogène phosphoré liquide. Il est destructible par la chaleur; en brûlant il donne des vapeurs blanches très-acides d'acide phosphorique. Une bulle de gaz hydrogène phosphoré introduite sous une éprouvette pleine d'oxygène produit une lumière très-vive. Il suffit de relever l'éprouvette pour que la combustion ait lieu ; mais l'expérience est dangereuse.

1° *Action du chlore, du brome.* Lorsqu'on fait arriver dans un flacon plein de chlore, sur la cuve à eau, de l'hydrogène phosphoré, chaque bulle d'hydrogène phosphoré brûle avec éclat. Pour expérimenter avec le brome, on introduit ce dernier dans une ampoule, puis on le fait passer sous l'éprouvette pleine d'hydrogène phosphoré; par l'agitation, l'ampoule se brise et une combustion vive a lieu. Cependant, si le brome n'est pas en quantité suffisante, la combinaison se fait sans dégagement de lumière.

2° *Action du sulfate de cuivre.* L'hydrogène phosphoré est absorbé par le sulfate de cuivre. Ainsi, lorsque dans une éprouvette

renfermant de l'hydrogène phosphoré on introduit une solution de sulfate de cuivre, le gaz est absorbé, surtout si l'on agite l'éprouvette. Le précipité noir qui se forme est du cuivre métallique mêlé de phosphure de cuivre. L'hydrogène phosphoré est également absorbé par une dissolution d'un sel d'argent, de plomb, etc. Cette propriété est utilisée pour séparer l'hydrogène phosphoré lorsqu'il est mêlé avec de l'hydrogène.

3° *Action de l'acide chlorhydrique et de ses congénères.* L'hydrogène phosphoré n'a pas de propriété alcaline prononcée; on peut le mêler avec de l'acide chlorhydrique sec, sans qu'il y ait combinaison; au contraire, il absorbe l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique volume pour volume. Quand on fait passer de l'acide bromhydrique sous une éprouvette pleine d'hydrogène phosphoré sur la cuve à mercure, il se produit une combinaison de couleur blanchâtre analogue au chlorhydrate d'ammoniaque. Mais si l'on fait intervenir l'eau dans la combinaison, le composé est détruit et l'hydrogène phosphoré redevient libre.

300. **Composition de l'hydrogène phosphoré.** Sous une cloche courbe contenant un volume déterminé d'hydrogène phosphoré (fig. 89), on fait passer un petit morceau de potassium, puis on le chauffe légèrement.

Fig. 89.

Le gaz augmente de volume, il devient, après la combustion, égal à une fois et demie le volume primitif, comme dans l'analyse de l'ammoniaque, et ce qui reste n'est plus que de l'hydrogène.

Si de la densité de l'hydrogène phosphoré 1,184 on retranche une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,103, le reste 1,081 représente le quart de la densité du phosphore ou le poids d'un quart de volume de vapeur de phosphore; en multipliant le tout par 4, on en conclut que 4 volumes d'hydrogène phosphoré contiennent 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à 1 équivalent.

Pour avoir le poids du phosphore contenu dans un volume donné d'hydrogène phosphoré, on fait passer le gaz sur un certain poids de cuivre chauffé au rouge; le phosphore se combine avec le cuivre, et l'hydrogène se dégage. On pèse le cuivre avant et après l'expérience, la différence donne le poids du phosphore.

Quand on veut le poids de l'hydrogène recueilli, on le fait

passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et on recueille la vapeur d'eau formée dans un tube rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Si on pèse ce tube avant et après l'expérience, on a le poids de l'eau et par suite celui de l'hydrogène.

301. **Usages de l'hydrogène phosphoré.** — L'hydrogène phosphoré n'a pas d'usage, c'est un gaz qui se forme dans une foule de combinaisons, lorsque le phosphore en fait partie. Il existe dans la nature : ainsi les feux follets des cimetières, qui résultent de la putréfaction des matières animales contenant du phosphore, ne sont rien autre chose que de l'hydrogène phosphoré en combustion. Le cerveau des animaux, le sang, la laitance de la carpe, les os, renferment des quantités notables de phosphore, qui, par suite de l'altération des matières organiques, engendre le gaz inflammable qu'on aperçoit quelquefois dans les lieux marécageux.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE ($PhH^3 = 34$)

302. **Historique.** — Le phosphure d'hydrogène liquide a été isolé par M. Paul Thénard.

303. **Préparation.** — On prépare l'hydrogène phosphoré liquide en décomposant le phosphure de calcium par l'eau, et en recueillant dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant, le liquide mêlé au gaz qui se dégage.

Pour le succès de l'opération, on introduit le phosphure de calcium dans un matras, on y verse un peu d'eau, et on chauffe doucement l'appareil. L'eau se décompose, il se forme de la chaux et du phosphure d'hydrogène liquide qu'on fait arriver dans un tube en U :

$$PhCa^2 + 2HO = 2CaO + PhH^2.$$

304. **Propriétés.** — L'hydrogène phosphoré liquide est surtout remarquable par son inflammabilité ; il est transparent, mais il jaunit à la lumière. Quand on en introduit une trace dans de l'hydrogène ou dans un gaz inflammable, il lui communique la propriété de s'enflammer spontanément.

305. **Usages.** — Pris isolément, il n'a aucun usage. C'est lui qui rend le gaz hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE ($Ph^2H = 65$)

306. **Historique.** — L'hydrogène phosphoré solide a été découvert par M. Le Verrier.

307. **Préparation.** — On l'obtient toutes les fois qu'on abandonne sur l'eau ou sur le mercure, à l'action de la lumière, des éprouvettes pleines de gaz hydrogène phosphoré. Au bout d'un certain temps, il se forme sur les parois un dépôt jaune d'hydrogène phosphoré solide, et le gaz qui reste n'est plus spontanément inflammable.

On le prépare encore en introduisant sous une éprouvette, par exemple, sur la cuve à mercure, un peu d'acide chlorhydrique en dissolution et une petite quantité d'hydrogène phosphoré liquide; en présence de cet acide, une décomposition a lieu, il se forme de l'hydrogène phosphoré gazeux non spontanément inflammable et de l'hydrogène phosphoré solide. Il faut agiter un peu le mélange :

$$5PhH^3 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

308. **Usage.** — L'hydrogène phosphoré solide n'a aucun usage.

COMBINAISONS DU CHLORE, DE L'IODE AVEC LE PHOSPHORE

309. **Historique.** — Le phosphore forme avec le chlore deux composés qui n'ont jusqu'ici qu'une importance théorique, savoir : le *protochlorure de phosphore* $PhCl^3$ et le *perchlorure de phosphore* $PhCl^5$.

310. **Préparation du protochlorure de phosphore.** — On prépare le protochlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore en fusion; on reçoit le

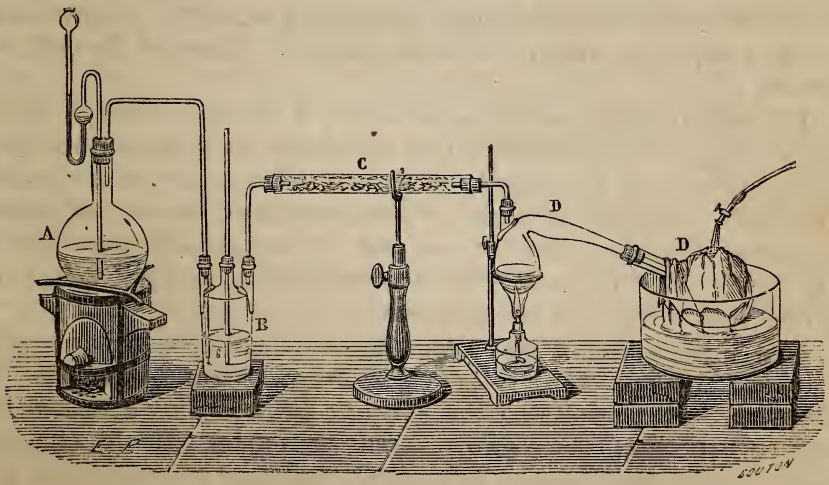

Fig. 90.

liquide dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant. Pour le succès de l'opération, on prépare le chlore en A (fig. 90); on fait

passer d'abord le gaz dans un flacon laveur en B, puis dans un tube C rempli de chlorure de calcium. Le chlore sec arrive dans la cornue D, sur du phosphore en fusion, et distille dans le ballon D'.

311. **Propriétés.** — Le protochlorure de phosphore est un liquide qui bout à 78°; il dissout le phosphore. Répandu sur du papier, il le rend spontanément inflammable. C'est un corps sans usage.

312. **Préparation du perchlorure de phosphore.** — On prépare ce corps en soumettant le protochlorure de phosphore à l'action prolongée du chlore. C'est un corps solide, blanc, cristallin, bouillant à 148°.

Avec l'iode le phosphore forme aussi deux composés : le protoiodure de phosphore $PhIo^3$ et le periodure de phosphore $PhIo^5$. Ces combinaisons sont sans application.

ARSENIC (As = 75)

313. **Historique.** — L'arsenic est un métal qui a été signalé en 1694. C'est un chimiste nommé Brandt qui l'étudia le premier en 1732. Ce métal est le complément du phosphore par ses propriétés. Ce qu'on désigne ordinairement dans le commerce sous le nom d'*arsenic* n'est pas de l'arsenic métallique; c'est un composé d'arsenic et d'oxygène, appelé par les chimistes *acide arsénieux*. Les anciens connaissaient le sulfure jaune d'arsenic ou *orpiment*, qu'ils employaient comme pâte épilatoire. En effet, mélangé avec de la chaux, ce sulfure a la propriété de détacher le poil des peaux.

L'arsenic n'existe pas dans la nature à l'état de liberté, parce qu'il s'oxyde trop facilement; on le trouve en combinaison avec le soufre et avec la plupart des métaux tels que le fer, le cuivre, le plomb, le cobalt, le nickel, l'antimoine, etc.; associé au fer, il constitue avec le soufre le *mispikel*, appelé *sulfoarséniure de fer*. On a rencontré l'arsenic dans les volcans; la plupart des composés arsenicaux sont des sulfures.

314. **Préparation de l'arsenic.** — On prépare l'arsenic avec l'acide arsénieux qu'on retire en abondance dans le grillage des minerais, et principalement dans le grillage des minerais de cuivre. Il suffit de réduire l'acide arsénieux par le charbon pour avoir de l'arsenic métallique. Mais on n'obtiendrait pas de l'arsenic métallique en chauffant un mélange d'acide arsénieux et de charbon, parce que l'arsenic métallique est plus volatil que le composé qui se forme. Pour le succès de l'opération,

on mêle de l'acide arsénieux avec de la potasse, de la soude ou de la chaux et du charbon pilé, on chauffe fortement le mélange dans une cornue de grès. Une réduction a lieu et l'arsenic métallique se volatilise, on le trouve dans les tubes récepteurs sous forme de cristaux octaédriques.

315. **Propriétés de l'arsenic.** — L'arsenic est réellement un métal qui a beaucoup d'analogie avec le phosphore. Il n'a pas d'odeur. Quand on le brûle sur des charbons ardents, il produit des vapeurs blanches d'acide arsénieux et répand une odeur d'ail comme le phosphore; cependant, en faisant vaporiser de l'acide arsénieux, on n'a aucune odeur. On explique cette espèce d'anomalie en disant que lors de la combustion de l'arsenic métallique il se forme un composé intermédiaire qui a de l'odeur; ce serait ce corps qui se transformerait ensuite en acide arsénieux. L'arsenic, comme le phosphore, ne peut pas se conserver au contact de l'air, il perd son éclat métallique en se recouvrant d'une poudre blanche qui est de l'acide arsénieux. Quand on veut rendre l'éclat métallique à de l'arsenic altéré à l'air, on le plonge un instant dans une dissolution de chlorure de chaux, il redevient brillant. L'arsenic se conserve sous l'eau comme le phosphore. Si l'on chauffe dans une cuiller de fer un fragment d'arsenic réduit en poudre, il brûle avec une flamme faible; si on l'introduit aussitôt dans un flacon plein d'oxygène, il brûle avec une flamme très-blanche, en donnant naissance à de l'acide arsénieux analogue à l'acide phosphoreux. Jeté dans un flacon rempli de chlore, l'arsenic en poudre brûle avec une flamme blanchâtre en donnant lieu à du chlorure d'arsenic.

Le brome se combine également avec lui. Comme le phosphore, l'arsenic perce les vases de platine lorsqu'ils sont portés à la température rouge. L'arsenic métallique n'est pas vénéneux, c'est en cela qu'il diffère du phosphore; si l'on en excepte cette propriété, il joue le même rôle que le phosphore. Les arséniates ressemblent aux phosphates par la forme cristalline.

316. **Usages de l'arsenic métallique.** — L'arsenic métallique pris isolément n'a pas d'usage, mais ses composés ont une grande importance dans les arts. On l'a employé quelquefois en poudre dans l'eau pour tuer les mouches, mais cette application est dangereuse.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic forme avec l'oxygène deux composés bien définis, l'*acide arsénieux* AsO^3 et l'*acide arsénique* AsO^5.

ACIDE ARSÉNIEUX ($AsO^3 = 99$)

317. **Préparation.** — Lorsqu'on brûle de l'arsenic dans un courant d'air ou d'oxygène, on obtient une matière blanche qui se volatilise ; c'est de l'acide arsénieux ; il y a une différence entre ce produit et celui que donne le phosphore en brûlant à l'air ou dans l'oxygène, car tandis que l'arsenic forme de l'acide arsénieux, le phosphore engendre de l'acide phosphorique.

Dans l'industrie on prépare l'acide arsénieux par le grillage de certains arséniosulfures, comme les arséniosulfures de fer, de nickel, de cobalt, d'étain, de cuivre. L'acide arsénieux n'est qu'un produit accessoire. On grille le minerai sur la sole d'un four à réverbère, une décomposition a lieu, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. Entre la cheminée et le four on interpose tantôt des chambres et tantôt des conduits dans lesquels l'acide arsénieux se condense sous forme de farine, l'acide sulfureux seul se dégage. Pour purifier l'acide arsénieux, on le chauffe de nouveau dans des cylindres de fonte et on recueille le produit dans des récipients fermés. Dans les laboratoires, cette sublimation se fait dans des cornues de grès ou de verre.

318. **Propriétés physiques.** — L'acide arsénieux est un corps blanc, solide, ressemblant par sa formule à l'acide phosphoreux, mais en différant par ses propriétés et par un équivalent d'eau. Sa saveur est âcre et nauséabonde ; c'est un poison très-violent. L'acide arsénieux est dimorphe ; quand il vient d'être préparé, il est transparent, jaunâtre, son aspect est vitreux ; mais il ne se maintient pas très-longtemps dans cet état, il se transforme en poudre blanche, en même temps il dégage de la chaleur. L'acide arsénieux est soluble dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on fait dissoudre dans cet acide de l'acide arsénieux vitreux, au bout d'un certain temps on obtient des cristaux qui ont l'aspect phosphorescent. L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, il l'est plus dans l'eau chaude ; à l'état vitreux il est moins soluble qu'à l'état opaque.

319. **Propriétés chimiques.** — L'acide arsénieux est un acide faible, qui n'a pas les mêmes propriétés à l'état vitreux et à l'état opaque. Ainsi, à l'état vitreux, l'acide arsénieux rougit le tournesol, et à l'état opaque il ne le rougit pas. Il n'a pas sensiblement d'odeur, mais dès qu'on en jette un fragment sur des charbons ardents, on sent l'odeur d'ail, parce que le charbon décompose l'acide arsénieux et met en liberté de l'arsenic en

vapeur, probablement avec un produit intermédiaire odorant. L'acide arsénieux est précipité en jaune de ses dissolutions même les plus étendues par l'hydrogène sulfuré; le précipité devient d'un jaune très-prononcé, si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le sulfure d'arsenic qui se forme quand on traite une dissolution d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré, est soluble dans l'ammoniaque et dans les sulfures alcalins. On a utilisé cette propriété dans l'impression: en effet, lorsqu'on trempe un tissu dans du sulfure d'arsenic dissous dans l'ammoniaque, on le teint en jaune; il suffit de le sécher pour que l'ammoniaque se dégage et que le sulfure reste seul sur l'étoffe. Les sels d'argent traités par une dissolution d'acide arsénieux sont précipités en jaune. L'acide arsénieux est un agent réducteur employé dans l'industrie; en contact avec l'eau régale, il se change en acide arsénique.

320. **Composition.** — On peut déterminer la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans de l'oxygène en excès et en pesant le produit ou en mesurant le volume d'oxygène absorbé.

321. **Usages de l'acide arsénieux.** — L'acide arsénieux est employé comme agent réducteur dans la verrerie; il transforme les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde, qui donnent lieu à des verres moins colorés que ceux à base de protoxyde. On en fait usage pour chauler les blés. Cette opération a pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes. En Hongrie, on administre d'une manière régulière l'acide arsénieux aux bêtes à corne, à petite dose, pour les engraisser. Il paraît que l'on peut s'accoutumer à ce genre de traitement qui est toujours dangereux. En teinture et en impression, l'acide arsénieux est employé comme agent réducteur et comme servant au développement de certaines couleurs. Ainsi, il suffit d'ajouter à une dissolution de sulfate de cuivre un peu de potasse pour produire une coloration bleue qui se transforme en un beau vert quand on introduit dans le mélange de l'acide arsénieux. Les sels de chrome déposés sur un tissus donnent du gris, surtout lorsqu'on plonge le tissu dans une dissolution alcaline, mais dès qu'on fait passer l'étoffe dans un bain contenant de l'acide arsénieux, la couleur verte apparaît. Les couleurs de l'aniline se fixent bien sur un tissu d'origine animale sans mordant, mais sur le coton la fixation ne peut avoir lieu de cette manière. Quand on ajoute de l'acide arsénieux à la couleur, la matière colorante adhère.

On a essayé de corriger les eaux en teinture, en précipitant la chaux par l'acide arsénieux; mais ce procédé peut donner lieu à des empoisonnements.

En médecine on fait quelquefois usage de l'acide arsénieux pour combattre les fièvres intermittentes, on l'a essayé également contre les dispositions à l'apoplexie. Il y a des contrées où on mange à très-petite dose de l'acide arsénieux afin de se donner un teint frais et de l'embonpoint. On s'en est servi à la dose d'une prise pour engraisser des chevaux ou pour leur donner un poil luisant. Ces pratiques sont très-dangereuses.

L'acide arsénieux entre en outre dans la préparation des arsénites et des arséniates. Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie.

ACIDE ARSÉNIQUE ($AsO^5 = 115$)

322. **Préparation.** — On prépare l'acide arsénique en faisant bouillir dans une cornue de verre (fig. 91) un mélange d'acide arsénieux et d'eau régale en excès. On évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, puis on dessèche le résidu pour chasser les vapeurs d'acide azotique et d'acide chlorhydrique en excès. Soumise à une évaporation lente, la dissolution d'acide arsénique donne de gros cristaux d'acide arsénique hydraté. L'acide nitrique seul dissoudrait mal l'acide arsénieux; au contraire, le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement de chlore naissant, qui est une cause d'oxydation. On peut encore oxyder l'acide arsénieux en faisant arriver sur lui un courant de chlore. C'est sur cette propriété qu'est fondée la chlorométrie.

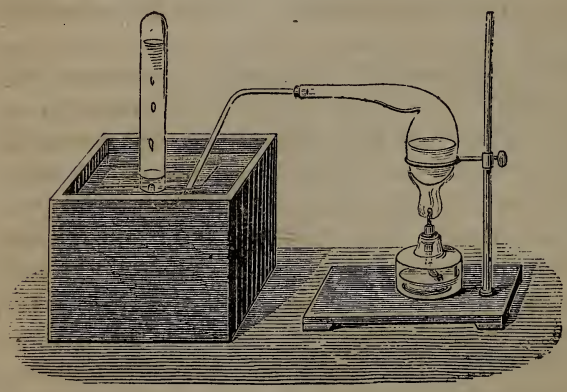

Fig. 91.

On obtient aussi de l'acide arsénique en traitant l'acide arsénieux par l'azotate de potasse. Ainsi, quand on fait chauffer une dissolution d'azotate de potasse avec de l'acide arsénieux, une décomposition a lieu; il se fait de l'arséniate de potasse et l'acide azotique s'évapore. On a tiré parti de cette réaction dans la fabrication des toiles peintes.

323. **Propriétés de l'acide arsénique.** — L'acide arsénique

est un corps solide, blanc et amorphe quand il est anhydre ; au contraire, il se présente sous la forme de gros cristaux quand il est hydraté. Ce n'est pas un acide faible, il rougit fortement le tournesol. Exposé à une température élevée, il se décompose en oxygène et en acide arsenieux. L'acide arsénique est un agent oxydant, il se combine avec les bases et forme des sels. Il existe des arséniates et des biarséniates. Excepté les arséniates alcalins, presque tous les autres sont insolubles dans l'eau.

L'acide arsénique traité par l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité ; traité, au contraire, par l'acide sulfureux, il se transforme en acide arsenieux, et alors il est précipité en jaune par l'acide sulfhydrique.

324. **Composition.** — L'acide arsénique est formé de 1 équivalent d'arsenic et de 5 équivalents d'oxygène. Sa composition se détermine en cherchant le poids d'acide arsénique que donne un gramme d'acide arsenieux.

325. **Usages de l'acide arsénique.** — L'acide arsénique libre ou combiné agit en vertu des propriétés qui appartiennent aux phosphates et aux arséniates ; il dissimule la présence des acides. Ainsi, si dans deux verres on verse une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, et si dans l'un d'eux on ajoute de l'acide sulfurique et dans l'autre de l'acide arsénique ou un arséniate soluble, la potasse précipitera le fer dans le premier verre, tandis qu'elle ne le précipitera plus dans celui où est l'acide arsénique, l'oxyde de fer sera masqué. C'est par suite de la présence de l'acide arsénique ou d'un arséniate que l'oxyde de fer, l'oxyde d'alumine ont souvent échappé à l'analyse. A cause de cette propriété, les arséniates sont employés dans l'impression à des points de vue différents. Ainsi l'acide arsénique peut servir à fixer certaines couleurs et à empêcher d'autres d'adhérer. Qu'on dépose sur un tissu du biarséniate de potasse, puis que l'on trempe ce tissu dans une dissolution d'un sel de fer ou d'un sel d'alumine, partout où l'acide arsénique sera déposé, le sel de fer ou le sel d'alumine ne se fixera pas. Réciproquement, qu'on charge un tissu d'un sel d'alumine, puis qu'on dépose du biarséniate de potasse dans certaines places, partout où l'acide arsénique aura été déposé, le sel d'alumine sera fixé, il pourra être teint, tandis qu'il ne restera pas dans les autres parties du tissu. Dans le bousage des tissus pour rouge turc, on a essayé de remplacer la bouse de vache, qui contient des phosphates, par un mélange d'arséniate de potasse et de chaux, on l'a employé dans l'application du rouge d'aniline sur coton ; mais les manipulations de l'acide arsénique ou des arséniates présentent de grands dangers. On recommande

l'usage des gants de caoutchouc quand il faut manier souvent les sels d'arsenic.

HYDROGÈNE ARSENIÉ ou ARSÉNIQUÉ ($AsH^3 = 78$)

326. **Origine.** — Toutes les fois que l'hydrogène naissant se trouve en contact avec de l'arsenic, il se forme de l'hydrogène arsenié; quand on introduit un composé arsenical dans un flacon dégageant de l'hydrogène, le gaz brûle avec une flamme blanchâtre plus intense, principalement si l'on a introduit de l'acide arsénieux.

327. **Préparation.** — On obtient l'hydrogène arsenié en introduisant dans un flacon à deux tubulures, analogue à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (fig. 92), de la grenaille de zinc, de l'acide sulfurique étendu d'eau, et une petite portion du composé arsenical. Lorsqu'on enflamme le gaz sortant, il brûle avec une flamme blanche en donnant naissance à de l'hydrogène arsenié. Si l'on voulait de l'hydrogène arsenié pur, au lieu de zinc on emploierait l'arseniure de zinc ou l'arseniure d'étain; on prépare ces deux composés en fondant dans un creuset B C de l'étain ou du zinc et en y ajoutant de l'arsenic en poudre (fig. 92 *bis*).

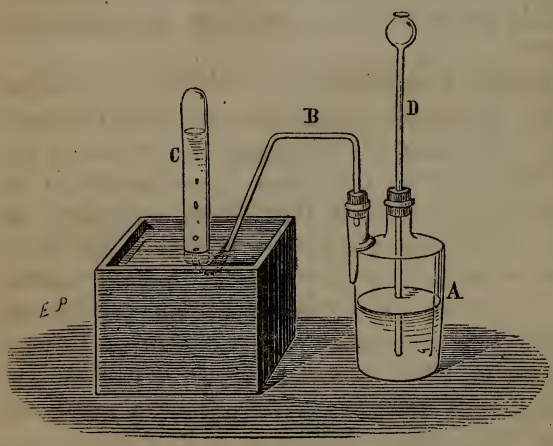

Fig. 92.

Fig. 92 *bis*.

Lorsqu'on prépare l'hydrogène arsenié à l'aide de l'arseniure d'étain, on traite cet arseniure par de l'acide chlorhydrique étendu; si on fait usage d'arseniure de zinc, on emploie l'acide sulfurique; il se forme du chlorure d'étain ou du sulfate de zinc, selon le corps qui a été employé, et l'hydrogène arsenié se dégage :

$$AsSn^3 + 3HCl = 3(SnCl) + AsH^3.$$
$$AsZn^3 + 3SO^3, HO = 3(ZnO, SO^3) + AsH^3.$$

328. **Propriétés de l'hydrogène arsenié.** — Les propriétés

de l'hydrogène arsenié sont analogues à celles de l'hydrogène phosphoré. C'est un gaz peu soluble dans l'eau, s'altérant avec le temps. Il brûle avec une flamme blanchâtre produisant de l'acide arsenieux et un dépôt d'arsenic analogue au phosphore rouge; comme l'hyrogène phosphoré, l'hydrogène arsenié se combine avec l'oxygène en donnant lieu à une forte détonation. Le chlore, le brome, l'iode le décomposent en s'emparant de son hydrogène; quand on fait passer une bulle de chlore sous une éprouvette pleine de ce gaz, il se produit une vive lumière et souvent il y a explosion, l'expérience est dangereuse. Comme l'hydrogène phosphoré, il décompose les sels de cuivre, d'argent et d'or. C'est un agent réducteur. Cette propriété a été utilisée dans la purification des gaz et dans le cas d'empoisonnement, pour retenir l'arsenic. Il suffit, en effet, de forcer le gaz hydrogène arsenié à passer dans un tube B chauffé au rouge (fig. 93), contenant un sel de cuivre ou un sel d'argent pour retenir l'arsenic. L'hydrogène arsenié est très-vénéneux; un célèbre chimiste, Gehelen, perdit la vie en le respirant.

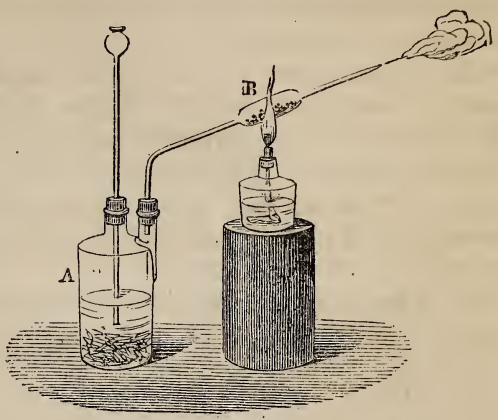

Fig. 93.

329. **Composition.** — On fait l'analyse du gaz hydrogène arsenié en faisant passer sous une cloche courbe, sur la cuve à mercure, un volume donné (fig. 94) d'hydrogène arsenié et en brûlant au contact un morceau de potassium, de sodium ou d'étain pesé à l'avance; l'arsenic se combine avec le métal, et l'hydrogène devient libre; on mesure le volume du gaz restant, on trouve ainsi qu'un volume d'hydrogène arsenié contient un volume et demi d'hydrogène. Si de la densité de l'hydrogène arsenié on retranche une fois et demie la densité de l'hydrogène, le reste représente la quantité d'arsenic contenue

Fig. 94.

dans un volume d'hydrogène arsenié. En suivant cette marche, on a trouvé qu'un volume d'hydrogène arsenié contient un volume et demi d'hydrogène et un quart de volume de vapeur d'arsenic.

330. **Usages de l'hydrogène arsenié.** — L'hydrogène arsenié n'a pas d'usage, on ne le produit dans les laboratoires que pour constater la présence de l'arsenic dans les empoisonnements par une matière arsenicale.

331. **Recherches de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.** — On doit à Marsh, célèbre médecin anglais, un procédé qui porte son nom, pour reconnaître la présence de l'arsenic dans les matières qui donnent lieu à un empoisonnement. Ce procédé est fondé sur la propriété que possède la chaleur de décomposer l'hydrogène arsenié en hydrogène et en arsenic métallique.

332. **Appareil de Marsh.** — L'appareil dont il s'est servi, modifié par l'Académie des sciences, lors du fameux procès de

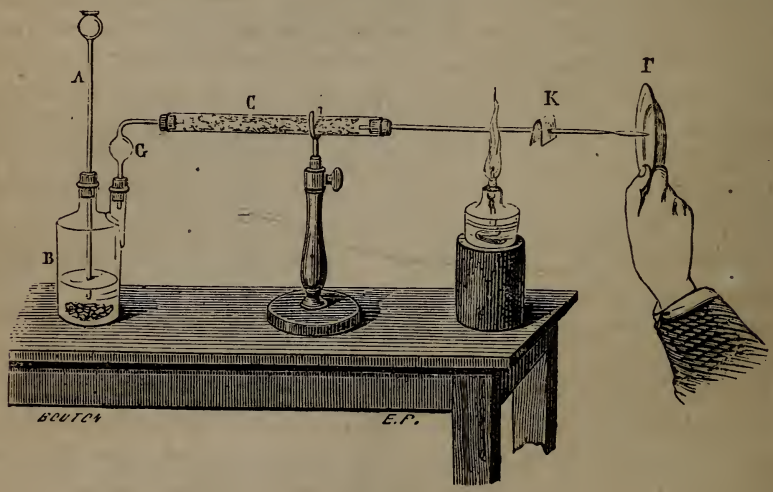

Fig. 95.

Mme Lafarge, consiste en un flacon B (fig. 95) propre à dégager de l'hydrogène, muni d'un tube C rempli d'amiante ou asbeste. On met dans le flacon de la grenaille de zinc parfaitement pur et de l'eau, puis on verse peu à peu par le tube A de l'acide sulfurique, de manière à produire un dégagement d'hydrogène. Lorsque le gaz est sorti en quantité suffisante pour qu'il ne contienne plus d'air, on l'enflamme en F. A l'aide d'une capsule en porcelaine que l'on place sur la flamme, on constate qu'il ne se fait aucune tache. Cette expérience préliminaire porte le nom d'*expérience à blanc;* elle sert à indiquer la pureté des matières employées.

Cela fait, on introduit dans le flacon, par le tube A, un peu de la matière arsenicale en dissolution dans l'eau. Après avoir laissé dégager une certaine quantité d'hydrogène, on constate de nouveau si, en interposant la capsule sur la flamme, elle noircit. Lorsque la capsule se recouvre de taches noires, on vérifie, à l'aide des réactifs spéciaux, si en réalité la matière déposée est de l'arsenic. D'abord, à l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe le tube un peu avant l'écran placé en K, après l'avoir entouré d'une feuille de clinquant (cuivre mince); l'arsenic volatilisé par la chaleur se dépose dans la partie froide, derrière l'écran en K, sous forme d'anneau. On pourrait à la rigueur faire passer le gaz dans un tube de Liebig contenant du chlorure d'or, l'arsenic réduit se disposerait en anneau un peu plus loin dans le tube.

333. **Causes d'erreur.** — Il y a plusieurs causes d'erreur à éviter. Avant de faire une expérience il faut avoir soin de brûler la matière contenant de l'arsenic, soit avec de l'acide sulfurique pur, soit avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, dans un creuset de platine; on lave le charbon qui se forme avec de l'ammoniaque pour dissoudre l'arsenic, et on introduit la matière liquide peu à peu dans le flacon à hydrogène, lorsque le gaz brûle. On met de l'amiante dans le tube C, parce que l'hydrogène entraîne toujours de l'eau et du sulfate de zinc. La boule G sert à arrêter l'eau, et l'amiante empêche les parcelles de sulfate de zinc de se volatiliser et par suite de se transformer en sulfure de zinc, qui a l'aspect métallique et qui pourrait être confondu avec l'arsenic.

Les taches produites sur une capsule de porcelaine ne suffisent pas pour conclure à la présence de l'arsenic, car du charbon très-ténu, de l'antimoine donnent également des dépôts noirâtres, sans modifier la flamme de l'hydrogène. Pour constater d'une manière certaine la présence de l'arsenic, on verse sur les taches quelques gouttes d'une dissolution d'azotate d'argent; s'il y a de l'arsenic, on obtient un précipité rouge d'arséniate d'argent; s'il y avait de l'antimoine, le précipité serait blanc.

On distingue l'antimoine de l'arsenic à l'aide d'une dissolution d'hypochlorite de soude (eau de Javelle). Ce réactif versé sur l'antimoine ne le dissout pas, tandis qu'il dissout l'arsenic.

Pour contrôler les réactions fournies par les taches, on fait passer de l'acide azotique dans le tube, de manière à faire tomber dans une capsule ce qui est sous forme d'anneau; on ajoute au mélange un peu d'ammoniaque pour neutraliser l'acide azotique, puis on évapore légèrement la matière, de manière à chasser l'excès d'ammoniaque. On verse ensuite sur le mélange quel-

ques gouttes d'une dissolution de nitrate d'argent, l'arsenic donne des taches rouges d'arséniate d'argent.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC ET DU SOUFRE

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions et former des composés dont les plus remarquables sont le *réalgar* ou *bisulfure d'arsenic* AsS^2, l'*orpiment* ou le *trisulfure d'arsenic* AsS^3, et l'*acide sulfo-arsénique* AsS^5.

RÉALGAR OU BISULFURE D'ARSENIC ($AsS^2 = 107$)

334. **Historique.** — On trouve en Chine, au Japon, en Bohême, un sulfure rouge d'arsenic qu'on connaît sous le nom de *réalgar;* c'est le bisulfure d'arsenic ; il se présente sous forme de cristaux à base de prisme oblique. Ce sulfure s'écrase facilement sous les doigts, il se volatilise par la combustion en répandant une odeur d'ail. C'est un sulfacide, car il peut s'unir aux sulfures alcalins pour former des sulfosels.

335. **Préparation.** — Dans les laboratoires on peut le préparer en fondant ensemble un mélange de soufre et d'arsenic dans des proportions convenables. Pour le succès de l'opération on mêle ordinairement 2 équivalents d'acide arsenieux et 5 équivalents de soufre. Le produit est purifié par la distillation.

336. **Usages du réalgar.** — Le réalgar est un agent réducteur qu'on emploie dans la préparation de certaines cuves d'indigo pour dissoudre ce dernier. En peinture on en fait usage à cause de sa belle couleur *rouge orangé.* Dans l'impression on s'en est servi comme couleur d'application. Ainsi, quand on dépose sur un tissu un sel de cuivre ou un sel de plomb, si l'on plonge ensuite l'étoffe dans du réalgar dissous dans de la potasse ou de la soude, on obtient une couleur olive avec les sels de cuivre, et une couleur jaune avec les sels de plomb. Dans la pyrotechnie il est employé pour produire des feux blancs appelés *feux indiens.* Pour cela, on brûle un mélange de 2 parties de réalgar avec 24 parties d'azotate de potasse et 7 de fleur de soufre. Le réalgar est vénéneux.

ORPIMENT OU TRISULFURE D'ARSENIC ($AsS^3 = 123$)

337. **Historique.** — L'orpiment (trisulfure d'arsenic) se rencontre dans la nature à l'état cristallisé sous forme de masses feuilletées. C'est principalement en Hongrie, en Valachie qu'il

se trouve. Sa couleur est d'un beau jaune, il a l'éclat nacré. Comme le réalgar, ce sulfure se combine avec les sulfures alcalins, il se dissout dans les alcalis. On le désigne quelquefois sous le nom d'*acide sulfo-arsenieux*, à cause de sa composition.

338. **Préparation.** — L'orpiment peut se préparer en distillant un mélange d'arsenic ou d'acide arsenieux et de soufre, ou en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'acide arsenieux.

339. **Usage de l'orpiment.** — L'orpiment est employé, comme le réalgar, dans l'impression pour faire des jaunes ; il suffit de le dissoudre dans l'ammoniaque, de l'appliquer, puis de faire disparaître l'alcali volatil par l'évaporation. On s'en sert comme agent réducteur dans la préparation de certaines cuves à indigo ; on le fait entrer aussi dans le bleu d'indigo désigné sous le nom de *bleu au pinceau.*

ACIDE SULFO-ARSÉNIQUE ($AsS^5 = 155$)

340. **Préparation.** — On prépare l'acide sulfo-arsénique en traitant une dissolution d'acide arsénique par de l'hydrogène sulfuré. Le précipité ne se forme qu'au bout de quelques jours.

On pourrait l'obtenir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'arséniate de potasse jusqu'à saturation. Il se forme une combinaison de sulfure d'arsenic avec le sulfure de potassium. C'est un *sulfosel* dans lequel le sulfure de potassium joue le rôle de base et le sulfure d'arsenic celui d'acide. Le sulfo-arséniate de sulfure de potassium reste en dissolution dans la liqueur. On le décompose par l'acide chlorhydrique, il se fait un précipité jaune d'acide sulfo-arsénique, et de l'hydrogène sulfuré se dégage :

$$2KS,AsS^5 + 2HCl = 2KCl + 2HS + AsS^5.$$

L'acide sulfo-arsénique n'a aucun usage.

CARBONE ($C = 6$)

341. **Historique.** — Quand on brûle en vase clos une matière organique telle que du bois, de la toile, on trouve comme résidu du charbon présentant souvent la texture des débris organiques. Lavoisier s'est demandé un des premiers de quoi est composé le charbon. Les anciens chimistes prétendaient que le charbon était un corps riche en *phlogistique*, c'est-à-dire en une substance capable de brûler. En 1782, Lavoisier démontra que le charbon,

outre les cendres qu'il contient, renferme presque exclusivement une substance qu'il appela *matière charbonneuse* et qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de *carbone*. Ainsi le nom de *carbone* a été donné à un corps réputé simple qui, à une température élevée, se transforme, au contact de l'oxygène, en un gaz appelé *acide carbonique*, jouissant de la propriété de troubler l'*eau de chaux*.

Le carbone n'existe pas seulement dans la nature combiné avec les matières organiques et minérales, il existe aussi à l'état de pureté. Selon son état et ses propriétés, le carbone prend différents noms.

DIAMANT

342. **Historique.** — Le diamant est du carbone presque pur, que l'on rencontre tantôt incrusté dans certaines roches et tantôt dans les sables qui sont des débris de ces roches ; c'est principalement dans les monts Ourals, dans l'Inde, dans l'île de Bornéo, au Brésil, que se trouve le diamant ; il existe le plus souvent dans les sables primitifs qui contiennent l'or et le platine.

Le diamant a une écorce grisâtre terreuse, mais quand, par des lavages, on lui a enlevé la surface, il est facile à reconnaître. Il présente des faces brillantes et définies ; cependant ces faces ne sont pas aptes à réfléchir la lumière comme lorsqu'elles sont taillées. En général un diamant brut n'est pas brillant, on en rencontre néanmoins quelques-uns qui ont un éclat naturel.

Les anciens ne savaient pas tailler le diamant, c'est à cause de cela qu'ils avaient donné à ce corps le nom de diamant, du mot grec αδαμας, qui veut dire indomptable. Ils le regardaient comme pouvant résister au feu et à tous les autres moyens de réduction. C'est un nommé Louis Berquem, de la ville de Bruges, qui, en 1476, parvint le premier à tailler cette substance en frottant deux diamants l'un contre l'autre.

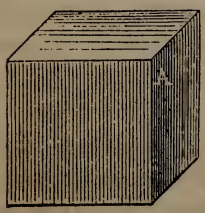

Fig. 96.

Fig. 97.

343. **Propriétés physiques du diamant.** — Le diamant se présente ordinairement à l'état cristallisé ; sa forme dérive du cube ou de l'octaèdre régulier (fig. 96 et 97). Le plus souvent cette forme est modifiée par des facettes secondaires. Les beaux diamants ont généralement 24 ou 48 faces. Leur forme est sphérique avec des facettes curvilignes. La densité du diamant varie entre 3,52 et 3,55 ; elle est importante à connaître, parce que c'est avec son

concours qu'on distingue un diamant; elle est plus forte que celle du quartz; en effet, celui-ci a pour densité 2,65.

Il y a un moyen de distinguer un diamant parmi d'autres pierres précieuses; ce moyen est fondé sur ce fait que le diamant cristallisé n'offre pas le phénomène de la double réfraction, tandis que les autres pierres précieuses présentent ce caractère. Ainsi, quand on place un corps transparent, cristallisé en rhomboèdre (fig. 98), sur une feuille de papier où l'on a tracé une ligne, on en voit deux. Le diamant ne jouit pas de cette propriété. Il ne peut pas non plus être confondu avec les imitations faites avec des verres tendres et fragiles, faciles à rayer. En effet, le diamant est regardé jusqu'ici comme le corps le plus dur, il raye tous les autres et n'est rayé par aucun d'eux. Cependant le bore cristallisé paraît plus dur que lui. Le diamant jouit d'une propriété physique remarquable, il a un éclat des plus vifs et possède le pouvoir réfringent au plus haut degré. C'est à cause de cette propriété que Newton croyait qu'il renfermait une matière combustible. Le diamant a un autre caractère, il est phosphorescent; exposé à l'action de la lumière, il la retient, et dans l'obscurité il paraît lumineux pendant un certain temps. Soumis à une chaleur très-intense, il semble se modifier et se change en un carbone noir. On constate ce fait en plaçant un petit diamant entre les deux pôles d'une pile très-énergique en activité. Il est à remarquer que l'on n'a pu jusqu'ici transformer le carbone noir en diamant.

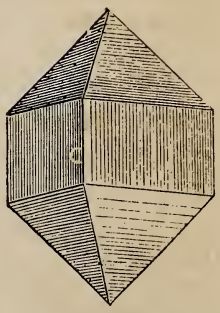

Fig. 98.

344. **Taille du diamant.** — Les diamants qui sont employés pour parure ne présentent pas la forme des cristaux naturels, on les taille de manière à leur faire produire le plus grand effet. On commence par dégrossir le diamant en lui donnant à peu près la forme qu'il doit avoir. Cela fait, on use le diamant sur des meules en acier qu'on recouvre de poudre de diamant délayée dans un peu d'huile. Cette poudre provient des diamants noirs qui sont les plus durs et des fragments de diamants qu'on retire du dégrossissage. Ce qui augmente le prix d'un diamant, c'est la taille; il faut plusieurs années pour tailler un diamant comme le *régent*. Lorsqu'on veut tailler un diamant, on en prend d'abord le moule en plâtre, puis on use ce moule jusqu'à ce que la partie défectueuse ait disparu. Une fois qu'on a vu quel était le système de taille le plus économique, on opère sur le diamant proprement dit.

Les diamants sont ordinairement incolores, cependant on en

trouve qui sont colorés en jaune, en rose, en vert et en brun. Le prix d'un diamant dépend de sa beauté; sa valeur n'est pas proportionnelle au poids, elle croît comme le carré du poids. Pour peser un diamant, on prend comme unité de poids le *carat*, qui vaut environ 212 milligrammes. Ce poids n'est pas tout à fait le même partout. Le nom de *carat* vient d'une petite graine de l'Inde qui servait à peser cette pierre précieuse.

Un diamant propre à la taille se vend environ 48 fr. le carat; quand il est impropre à la taille, il vaut à peu près 36 fr. Un diamant de deux carats vaut quatre fois 48 fr. et non deux fois 48 fr. La taille enlève presque la moitié du poids d'un diamant. Cette règle ne peut pas toujours être suivie, car la beauté d'un diamant, sa pureté lui donnent une valeur relative plus considérable. Parmi les plus beaux diamants connus, on cite le *régent*, qui appartient à la couronne de France; il vient de l'Inde; son poids était de 410 carats avant d'avoir été taillé; il a fallu deux ans pour le travailler. Après la taille il ne pesait plus que 136 carats; sa valeur est, dit-on, de 3 à 6 millions. Le diamant de la reine d'Angleterre donné par la compagnie des Indes pesait 186 carats $\frac{3}{4}$ avant la taille; il ne pèse plus que 82 carats $\frac{3}{4}$.

Le diamant connu sous le nom d'*étoile du Sud*, qui vient du Brésil, pesait 254 carats à l'état brut; taillé, il est réduit à 124 carats.

Le plus beau diamant connu est, dit-on, celui du roi de Portugal; il pèse 1730 carats. Sa grosseur est celle d'un œuf de poule, il est jaune. Mais comme il n'est pas taillé, on ne peut pas affirmer que ce n'est pas une topaze.

345. **Propriétés chimiques du diamant.** — Lavoisier est le premier qui ait démontré que le diamant est du carbone pur, sinon en totalité, du moins en partie. Pour cela, il remplit un ballon d'oxygène, y suspendit un diamant et dirigea dessus de fortes lentilles éclairées par le soleil; le diamant fut porté à l'incandescence, il se transforma en gaz acide carbonique comme du charbon ordinaire. Plus tard, Davy répéta la même expérience et démontra que le diamant brûle dans l'oxygène en produisant un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxygène employé. Les expériences de Lavoisier et de Davy ne pouvaient pas avoir alors le degré d'exactitude qu'ont eu plus tard celles de MM. Dumas et Stass, parce qu'on ne savait pas encore que le carbone peut former avec l'oxygène de l'oxyde de carbone.

346. **Usages du diamant.** — Le diamant sert comme pierre précieuse; souvent, à cause de sa rareté, on le remplace par du strass, qui est un silicate de potasse et d'oxyde de plomb. Bien poli, le strass jouit en effet de l'éclat du diamant, ce n'est que par

des expériences d'optique ou de chimie qu'on peut le distinguer. On emploie le diamant pour faire certaines pièces d'horlogerie, pour former les pointes des outils à l'aide desquels on perce les rubis et aujourd'hui certaines roches, on en fait usage pour couper le verre. Ce qui limite les applications du diamant, c'est sa production restreinte.

CHARBONS

On a divisé les charbons en *charbons naturels* et *charbons artificiels ;* toutefois cette division est arbitraire, elle ne repose pas sur des raisons scientifiques bien établies.

CHARBONS NATURELS

GRAPHITE ou PLOMBAGINE

347. **Historique.** — Dans la nature il existe une quantité de carbone appelée *plombagine* ou *graphite*, qui paraît être d'origine minérale. Le nom de *plombagine* vient de ce que ce charbon a le reflet du plomb, et celui de *graphite*, de ce qu'il sert à faire des crayons.

Ce carbone est quelquefois aussi pur que le diamant, mais il jouit de propriétés différentes. Il a l'éclat métallique, sa densité est 2,25, elle est plus faible que celle du diamant. On le rencontre dans la nature en quantité peu considérable; c'est surtout dans les terrains primitifs qu'il se trouve. Ainsi il existe en Angleterre, dans le Cumberland; en France, près de Besançon; dans l'île de Seeland et en Sibérie. La mine d'Angleterre est épuisée; celle qui en donne le plus actuellement est la mine découverte, il y a quelques années, en Sibérie, par M. Alibert. Les gisements de graphite qu'on a rencontrés dans ce pays sont supérieurs à ceux précédemment connus. Le terrain dans lequel a été découvert ce graphite est composé de porphyre, et c'est à une profondeur de 100 mètres environ qu'on l'a rencontré sous forme de bancs accompagnés de spath calcaire.

348. **Préparation du graphite.** — Lorsque le graphite contient des matières terreuses, on le pulvérise, puis, par des lavages, on le débarrasse de ces substances et on le comprime. Au moyen de la scie, on le débite et on en fait des cylindres qui servent comme crayons. Aujourd'hui, presque tous les crayons propres à l'art du dessin sont fabriqués en Bavière avec le graphite venant de Sibérie.

Le graphite pour crayons a besoin d'être pur ; néanmoins, celui qui contient un peu d'argile convient mieux pour cette fabrication. On introduit quelquefois jusqu'à 15 pour cent d'argile dans le graphite pour le rendre plus dur.

Autrefois, pour préparer les crayons, on mêlait le graphite réduit en poudre avec de la gomme et on le comprimait de manière à en faire des blocs propres à être découpés. Aujourd'hui, on se sert du graphite pur ou on l'additionne d'un peu d'argile; on triture bien la matière et on la comprime. Quand un graphite n'a pas toutes les qualités d'un bon graphite, on peut les lui donner en s'appuyant sur ce fait qu'un graphite impur, traité par un agent oxydant, ne se comporte pas comme le charbon ordinaire. En effet, le noir de fumée, par exemple, mis en contact avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, est attaqué, il se forme un produit soluble dans l'eau et dans les alcalis; au contraire, le graphite traité de la même manière reste insoluble dans tous les dissolvants.

Pour fabriquer des creusets de charbon propres à la fusion des métaux, il faut un graphite exempt d'oxydes métalliques, ne contenant presque pas d'oxyde de fer ni de sable, autrement les produits préparés dans ces creusets sont impurs.

On obtient un graphite pur avec un graphite impur, en chauffant dans un creuset au bain-marie un mélange de graphite, de chlorate de potasse fondu et d'acide sulfurique.

Pour 20 grammes de graphite on ajoute 1 gramme de chlorate et 40 grammes d'acide sulfurique concentré ; une décomposition a lieu, la matière se boursoufle, elle augmente de 15 à 20 fois son volume. Après le refroidissement, on délaye le tout dans l'eau, la matière terreuse se précipite et le graphite surnage. Pour voir si ce charbon est pur, on le traite par un peu d'acide sulfurique et par une trace d'acide fluorhydrique, on le lave ensuite; lorsqu'on n'a pas de résidu, on peut être certain que le graphite est pur.

349. **Propriétés du graphite.** — Le graphite résiste au plus hautes températures; il se forme, en effet, par une chaleur intense. Ce charbon fait partie évidemment des roches ignées. Quand on chauffe de la houille dans les cornues à gaz, le résidu très-dur qui reste attaché à l'intérieur est un graphite artificiel. Le graphite se produit encore dans la fabrication de la fonte; il n'a, en effet, d'autre dissolvant que la fonte à l'état liquide. Quand on traite la fonte par un acide faible, on la dissout et on met en liberté le graphite. Ce qui est à remarquer, c'est que tandis qu'on peut faire artificiellement du graphite, on ne peut pas reproduire artificiellement du diamant.

350. **Usages du graphite.** — Le graphite sert à faire les crayons, les creusets des laboratoires qui doivent résister aux plus hautes températures; mêlé avec des corps gras, il constitue le *cambouis* qui est employé pour graisser les roues des voitures, les engrenages. En galvanoplastie, on en fait usage pour métalliser les surfaces à cause de sa grande conductibilité électrique. Sous le nom de *plombagine* ou *mine de plomb*, on en consomme une certaine quantité pour préserver les poêles, les tuyaux en fonte de l'oxydation; enfin, à l'état pur, il est employé pour lisser la poudre et pour faire certaines peintures indélébiles.

ANTHRACITE

351. **Historique.** — L'anthracite, appelé aussi *charbon de pierre*, est une variété de carbone beaucoup moins pure que le graphite. Quand on le calcine fortement, il perd rarement plus de 8 pour 100 de son poids. On le trouve, comme la houille, en bancs plus ou moins puissants, mélangés avec des matières terreuses et des pyrites de fer. Son caractère distinctif, c'est d'être compacte et de brûler difficilement avec une flamme courte et peu persistante. Pour que la combustion ait lieu, il lui faut toujours un courant d'air énergique. L'anthracite, en brûlant, donne plus de chaleur que le coke. Lorsque dans un foyer porté au rouge blanc on introduit de l'anthracite, les morceaux s'enflamment lentement, souvent ils décrépitent vivement et se divisent en une multitude de petits fragments qui, quoique ne s'agglutinant pas ensemble, interceptent cependant plus ou moins le passage de l'air. On trouve des anthracites aux Etats-Unis (Pensylvanie), qui renferment peu de pyrites; elles sont bonnes pour les hauts fourneaux; on en rencontre près de Grenoble (Isère), décrépitant au feu et contenant peu de pyrites. Il en existe aussi dans la Mayenne, dans la Sarthe, en Ecosse et dans beaucoup d'autres localités.

352. **Usages de l'anthracite.** — Autrefois on rejetait l'anthracite parce qu'on ne savait pas le brûler; aujourd'hui, on s'en sert pour chauffer les fours à chaux et quelques hauts fourneaux. Souvent, cependant, on est obligé de le mélanger avec de la houille pour l'utiliser plus avantageusement.

LIGNITES

353. **Historique.** — Le lignite est un combustible qui existe dans les terrains supérieurs, mais de formation antérieure à ceux de la tourbe. C'est en effet dans les terrains tertiaires et dans quelques terrains secondaires qu'on le rencontre. Ce charbon

provient de la décomposition lente des végétaux dans le sein de la terre. On y remarque une décomposition moins avancée que dans la houille. Quelquefois la forme des végétaux s'y trouve. Parfois on y rencontre des variétés de végétaux assez durs pour donner naissance à une petite industrie qui consiste à fabriquer avec ce charbon des objets de fantaisie pour deuil et pour ornementation, sous le nom de *jais*.

HOUILLES

354. **Historique.** — Les houilles ou charbons de terre sont les combustibles minéraux les plus employés. Quand on descend dans une mine de houille, on constate que le charbon se présente sous forme de couches plus ou moins inclinées ; chaque couche de charbon peut être considérée comme résultant de forêts immenses qui ont été ensevelies jadis sous les eaux, soit dans les lieux mêmes où on les rencontre, soit après transport. On ignore comment les arbres et les plantes, en se décomposant, ont produit la houille ; mais, quelles que soient les causes de cette transformation, il est certain que les décompositions ont eu lieu à des époques différentes. La houille est analogue à l'anthracite, ce sont deux sortes de charbons qui dérivent des décompositions de matières ligneuses ; mais la houille contient moins de carbone que l'anthracite.

355. **Hypothèse sur l'origine de la houille.** — Il est incontestable que la houille a une origine végétale, on peut la considérer comme résultant de l'accumulation et de l'altération des végétaux, qui, pour la plupart, paraissent être de la famille des cycadées. Comment l'altération a-t-elle été produite? On serait tenté de croire que la houille est due à une combustion élevée ; cependant, des expériences démontrent que ce n'est pas sous l'influence d'une haute température qu'elle a dû se produire ; au contraire, on croit aujourd'hui que c'est sous l'influence de l'eau, à une température modérée, que la houille a pris naissance. En effet, dans les végétaux il existe une partie insoluble, c'est la *cellulose,* corps composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, représenté par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. Cette matière peut finir par s'altérer au contact de l'eau jusqu'à ne laisser que du carbone. Pour le prouver, il suffit d'abandonner sous l'eau un végétal, il perdra du carbone et de l'oxygène aux dépens de sa propre substance, sous forme d'acide carbonique, d'hydrogène carboné, etc. Le végétal sera finalement réduit à un corps unique ne renfermant que du carbone.

La houille ne contient presque pas d'oxygène, elle renferme de l'hydrogène et un peu d'azote. Les proportions de carbone et d'hydrogène varient selon les qualités de la houille.

356. **Variétés de houilles.** — Il existe des houilles *maigres,* des houilles *grasses* et des houilles *anthraciteuses;* cependant on ne peut pas dire que les bassins soient toujours uniformes. On rencontre quelquefois des mines dans lesquelles on trouve, à divers étages, les combustibles les plus différents.

On regarde comme *houilles maigres* les houilles qui brûlent à courte flamme, comme celles de Charleroi, de Fresnes (Belgique). Les houilles maigres donnent plus de coke, c'est du carbone presque pur.

Les *houilles grasses* sont celles qui brûlent à longue flamme; on les divise en plusieurs catégories, savoir la *houille grasse maréchal,* qui est propre pour la forge; sa densité est 1,30 environ, c'est la plus estimée, parce que les morceaux s'agglutinent et donnent un coke boursouflé. Son prix plus élevé vient de ce qu'elle n'existe que dans peu de localités, comme à Newcastle en Angleterre. Cette houille donne de 60 à 70 pour cent de son volume de coke. La *houille grasse et dure* donne un coke moins boursouflé; elle convient mieux pour produire le coke des hauts fourneaux.

Les différences que présentent les houilles tiennent à leur composition. En effet, outre le carbone, les houilles renferment les éléments provenant des végétaux qui ont donné naissance à la houille. Plus une houille contient d'hydrogène, plus la flamme est abondante. Les houilles grasses à longue flamme, comme la houille de Mons, sont celles qui conviennent le mieux pour le chauffage domestique et pour la production de l'éclairage.

Autrefois on ne savait tirer aucun parti des résidus de houille; aujourd'hui on tamise mécaniquement sous l'eau la poussière de houille, on la mêle avec des goudrons dont on a enlevé les produits volatils, puis on comprime la pâte sous la forme de briquettes ou d'*agglomérés* employés particulièrement dans les chemins de fer.

TOURBE

357. **Historique.** — La tourbe est un combustible de peu de valeur; son origine est moderne, elle tient à l'altération des végétaux. Dans les tourbières on rencontre des produits qui dénotent des traces de civilisation : ainsi on trouve des fragments de poterie, des médailles remontant à une époque peu éloignée de nous. C'est dans les terrains d'alluvion moderne qu'on exploite les tourbières; elles renferment des débris de végétaux existant

encore dans les mêmes localités. On constate par l'expérience que la plupart des matières organiques soumises à une cause lente d'altération se décomposent, comme la tourbe, en matières insolubles dans l'eau et solubles dans les alcalis, de sorte qu'on trouve une certaine analogie entre le terreau et la tourbe. Toutefois il y a entre eux une différence sensible, car le terreau est un engrais, tandis que la tourbe ne l'est pas; elle est dépourvue de sels solubles, de phosphates.

358. **Préparation de la tourbe.** — On prépare la tourbe en extrayant, à l'aide d'espèce de cuillers, la matière des terrains marécageux qui la contiennent, on lui donne ensuite la forme de briquettes et on la fait sécher. La tourbe subit un retrait; desséchée à 100°, elle est noire et contient 50 pour cent de carbone; c'est à peu près la quantité renfermée dans le bois sec. Sa valeur calorifique est environ la moitié de celle de la houille. La tourbe donne jusqu'à 20 pour cent de cendre.

359. **Analyse d'un charbon.** — Remarquons d'abord que la quantité de cendre varie selon les charbons; les meilleures houilles donnent 1 à 2 pour cent de leur poids de cendre, les autres en fournissent jusqu'à 15 et 20 pour cent. Quand on a deux échantillons de houille, par exemple, au même prix, l'une donnant 5 pour cent de cendre et l'autre 10, l'échantillon qui fournit 10 de cendre sera 5 fois plus cher que l'autre. Cela posé, pour faire l'analyse d'une houille, on en prend 5 à 10 grammes que l'on réduit en poudre, on la brûle dans une capsule de platine ou de porcelaine dans un fourneau à moufle. Après une demi-heure ou une heure au plus, la houille aura disparu, il ne reste plus alors que les cendres que l'on pèse. Si l'on a opéré sur 10 grammes de houille et que l'on ait trouvé 1 gramme de cendre, le charbon contient 10 pour cent de cendre. Comme usage, on doit éviter de prendre des houilles pyriteuses, parce qu'elles peuvent s'enflammer spontanément sous l'influence de l'humidité. Une houille pyriteuse donne, à l'analyse, des cendres d'une couleur rougeâtre plus prononcée.

CHARBONS ARTIFICIELS

COKE

360. **Préparation.** — Le coke n'est rien autre chose que de la houille qu'on a soumise à une distillation à vase clos. Quand on distille de la houille, outre le gaz et les liquides qui s'échappent à l'état de vapeur, on obtient comme résidu un charbon

qu'on désigne sous le nom de *coke*, qui n'a pas toujours le même aspect. Si la houille qu'on emploie est *maigre*, c'est-à-dire si elle ne se ramollit pas par la chaleur, le coke conserve la forme primitive. Au contraire, si la houille est *grasse*, c'est-à-dire si elle a la propriété de devenir pâteuse et collante sous l'influence de la chaleur, le coke sera brillant et d'un gris métallique.

En moyenne, 100 kilogrammes de houille bonne qualité donnent 20 mètres cubes de gaz et 75 kilog. de coke ; en outre, on obtient de 7 à 8 kilogrammes d'eau ammoniacale et de 6 à 7 kilog. de goudron, d'où on extrait d'autres produits.

361. **Usage du coke.** — Le coke sert comme combustible, il brûle sans fumée et presque sans odeur. Sous le nom de *charbon de Paris*, on fabrique un charbon formé de poussière de charbon ordinaire, de poussière de coke, de charbon de tourbe et même de charbons végétaux préparés exprès en calcinant, par exemple, du tan, des brindilles de bois, des cendres, de la terre ; on mêle toutes ces matières avec un peu de goudron débarrassé des huiles volatiles et on les comprime, puis on les chauffe dans des cornues. L'inconvénient de ce charbon, c'est de donner beaucoup de cendre. Cependant il rend de grands services, surtout pour les hauts fourneaux, parce qu'il est très-poreux et qu'il laisse pénétrer l'air très-facilement. Dans les ménages, ce charbon est nuisible parce qu'il se couvre de cendre ; il brûle seul, par suite de la facilité avec laquelle l'air le pénètre.

CHARBON DE CORNUE

362. **Préparation.** — Quand on distille de la houille dans les usines à gaz, outre le coke on trouve sur les parois des cornues un dépôt de charbon presque pur, remarquable par sa dureté. Ce charbon est noir et brillant, son grain est plus serré que celui du coke ordinaire, sa densité se rapproche de celle du diamant.

Le charbon de cornue est bon conducteur de l'électricité. Sa conductibilité pour la chaleur est variable. Ainsi, le charbon de nos foyers pulvérisé est mauvais conducteur de la chaleur. C'est à cause de cela qu'on entoure de poussière de charbon les tuyaux dans lesquels on veut faire passer de la vapeur sans la refroidir.

363. **Usages du charbon de cornue.** — Le charbon de cornue n'est pas employé comme combustible, il sert à la confection des charbons pour les piles électriques dites *piles de Bunsen*. On l'emploie aussi, lorsqu'il a été broyé, à la confection des creusets, des tubes et des vases, à cause de son infusibilité et de sa résistance aux acides et aux plus hautes températures.

CHARBON DE BOIS

364. **Historique.** — Le charbon de bois est celui qu'on obtient par la calcination du bois à vase clos. Le bois est une matière organique composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'un peu de matières minérales. En effet, dans les cendres de bois on trouve toujours du carbonate de potasse qui bleuit le papier de tournesol. Selon les bois, par la calcination, on obtient un charbon de bois dur ou un charbon léger. Le bois emprunte à l'air de 8 à 12 pour cent d'eau hygrométrique qu'on peut enlever par la chaleur.

Dans le bois sec préalablement desséché, il existe toujours de 48 à 52 pour cent de charbon. Le reste se compose d'oxygène et d'hydrogène dans les rapports qui constituent l'eau, et d'un peu de matière minérale. Lorsque le bois est humide il renferme moins de carbone : ainsi, le bois vert ne contient que de 32 à 35 pour cent de carbone. Le bois qu'on emploie pour faire du charbon renferme environ 38 pour cent de carbone.

365. **Préparation du charbon de bois.** — On emploie deux procédés pour extraire le charbon du bois, le *procédé des meules* et le *procédé par distillation.*

1° *Procédé des meules.* Dans les forêts on carbonise le bois de la manière suivante : on fait le tracé d'une meule sur une surface plane à l'abri du vent ; au centre on dispose verticalement des piquets qui forment cheminée, puis on met autour des morceaux de bois en lits tantôt verticalement et tantôt horizontalement (fig. 99).

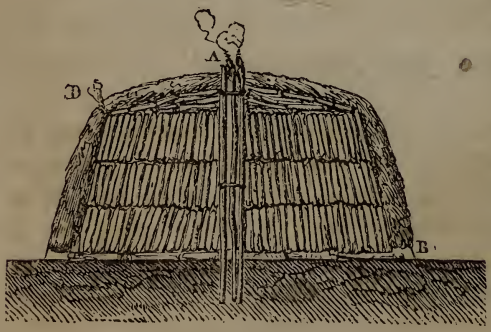

Fig. 99.

Ces lits sont superposés de telle manière que la meule forme un cône tronqué, on la recouvre de gazon et de terre mouillée. A la partie inférieure on ménage quelques ouvertures nommées *évents.* Lorsque la meule est terminée, on retire les bûches du milieu, de façon à faire une cheminée centrale communiquant avec les ouvertures pratiquées à la partie inférieure. Cela fait, on remplit la cheminée de petit bois enflammé ; le feu se communique bientôt dans toute la masse. Lorsque la combustion est suffisamment établie à l'intérieur, on bouche la cheminée après l'avoir

remplie de matières combustibles, puis on pratique, à partir du sommet, des ouvertures qui donnent issue aux produits volatils. Une fumée noirâtre se dégage d'abord; quand elle devient transparente et claire, c'est que la carbonisation est terminée autour des ouvertures; on en pratique de nouvelles un peu plus bas et on rebouche les premières. Lorsqu'on est arrivé à la partie inférieure, on ferme toutes les issues et on recouvre la meule de terre humide. Au bout de 24 heures le feu est éteint, on peut alors enlever la terre et séparer le charbon parfaitement carbonisé d'avec celui qui ne l'est qu'en partie; ce dernier est connu sous le nom de *fumerons*.

Par ce procédé on n'obtient que de 13 à 15 pour cent au plus de charbon au lieu de 27 à 28. La perte vient de ce que les produits volatils emportent avec eux une certaine quantité de carbone à l'état de combinaison.

2° *Procédé par distillation.* Le procédé de carbonisation par distillation consiste à chauffer le bois dans des caisses en tôle communiquant avec des appareils qui servent à recueillir les produits gazeux et les produits liquides. Lorsque les produits gazeux ne sont pas assez abondants pour servir à l'éclairage, on les force à revenir sous le foyer comme combustible. Par ce procédé, au lieu de 13 à 15 pour cent de charbon de bois on en obtient près de 30 pour cent. En outre on a des produits commerciaux accessoires.

Parmi les produits qu'on retire de la distillation du bois se trouvent : 1° l'*acide pyroligneux* ou *vinaigre de bois*, qui sert à préparer les acétates employés dans la teinture et l'impression; 2° le *goudron*, dont on extrait divers carbures d'hydrogène, et notamment la créosote, l'esprit de bois ou méthylène.

Le charbon qu'on retire du bois par la distillation est plus poreux, plus combustible, il a moins de valeur que l'autre.

366. **Propriétés du charbon de bois.** — Les propriétés du charbon de bois varient selon la nature du bois, son âge et selon la température à laquelle il a été porté. En général, un charbon de bois est d'autant plus dense qu'il provient d'un bois plus dur; il est léger quand il a été fait avec du bois blanc; souvent un charbon de bois paraît plus léger que l'eau parce qu'il surnage à la surface du liquide; mais cette propriété tient à ce qu'il existe dans le charbon des vides que l'eau ne pénètre pas immédiatement; si l'on pulvérise, en effet, du charbon de bois, sa poussière tombe au fond de l'eau.

Le charbon de bois est mauvais conducteur de la chaleur, on peut allumer un morceau de charbon par un bout et le tenir dans

ses doigts très-près de la partie incandescente, sans éprouver d'effet sensible. Il est mauvais conducteur de l'électricité; cependant, lorsqu'on lui fait subir une très-forte calcination, de manière à le convertir en *braise* comme celle des boulangers, il conduit bien la chaleur et l'électricité. C'est sur cette propriété qu'on s'appuie quand on entoure le pied des paratonnerres de braise. Ce charbon facilite l'écoulement de l'électricité dans le sol.

367. **Absorption des gaz par le charbon.** — Le charbon de bois jouit de la propriété d'absorber les gaz. Pour le constater, on chauffe au rouge un morceau de charbon, on le plonge immédiatement après dans la cuve à mercure pour le refroidir et l'empêcher d'absorber l'air. Lorsqu'il est suffisamment froid, on le fait passer dans la cuve à mercure, sous une éprouvette contenant un gaz soluble dans l'eau, comme l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux; immédiatement une portion notable du gaz est absorbée, le mercure monte sous la cloche et finit par la remplir.

Quand on approche un morceau de charbon imprégné de gaz ammoniac, d'un autre morceau imprégné de gaz acide chlorhydrique, des fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque se produisent, ce qui démontre la présence des deux gaz.

368. **Causes d'absorption.** — L'absorption des gaz par le charbon dépend de plusieurs circonstances : 1° plus la température est basse, plus l'absorption est grande ; 2° l'absorption est d'autant plus énergique que la pression est plus forte; dans le vide, le charbon perd le gaz qu'il a absorbé; 3° en général, le charbon absorbe mieux les gaz solubles dans l'eau et en proportion de leur solubilité; 4° plus un charbon est poreux, mieux il absorbe les gaz; cependant, il ne faudrait pas que les pores fussent trop grands ou trop petits : ainsi le charbon de liége, dont la densité est 0,1, absorbe à peine l'air. Les charbons brillants, comme la plombagine, l'anthracite, le coke, ont un pouvoir absorbant bien inférieur à celui du noir de fumée et surtout à celui du charbon de bois.

369. **Usages du charbon de bois.** — Le charbon de bois est employé pour la combustion. A l'état de petits fragments, on s'en sert pour ôter aux liquides, aux viandes, l'odeur infecte qui peut les faire rejeter. En poudre, on l'applique quelquefois sur les plaies gangréneuses, afin d'en arrêter les ravages. C'est encore à cause de la propriété absorbante qu'on carbonise les tonneaux avant de les remplir d'eau ou de substances qui doivent être transportées au loin. En Angleterre, on désinfecte certains égouts en forçant l'air à traverser des tamis remplis de charbons de bois. Avec la poussière provenant du charbon de bois on fait la *braise*

chimique, qui est un mélange de résine, de sciure de bois et de poussière de charbon de bois, immergée à froid lorsqu'elle est faite dans une dissolution d'azotate de plomb ou mieux, aujourd'hui, d'azotate d'ammoniaque.

Autrefois on utilisait la propriété absorbante du charbon de bois pour désinfecter les produits des vidanges ; mais depuis que l'on connaît les propriétés absorbantes des sels de fer et de zinc, on y a renoncé. Dans l'économie domestique, quand une viande est un peu altérée, pour éviter qu'elle ne donne un goût au bouillon, on la fait bouillir avec un morceau de charbon de bois ; c'est dans le même but qu'à la Saint-Jean, dans quelques localités, on jette encore dans les puits des morceaux de charbon de bois qui servent à purifier l'eau.

NOIR DE FUMÉE

370. **Préparation.** — On obtient le noir de fumée en condensant dans des chambres la fumée provenant de la combustion imparfaite des matières résineuses.

Ordinairement on se sert d'un appareil composé d'un foyer communiquant avec une chambre cylindrique (fig. 100). Une espèce de cône percé d'un trou à son sommet sert de cheminée. A l'aide d'une poulie, on peut le faire descendre ou monter à volonté. Les murs de la chambre sont tapissés de peaux de mouton ou de toiles grossières pour faciliter le dépôt des flocons de fumée. On chauffe sur le foyer F une marmite A en fonte pleine de résine ou de goudron, puis on enflamme les vapeurs qui se rendent dans la chambre. La combustion terminée, on fait descendre le cône D pour râcler les parois et par suite pour faire tomber le noir de fumée.

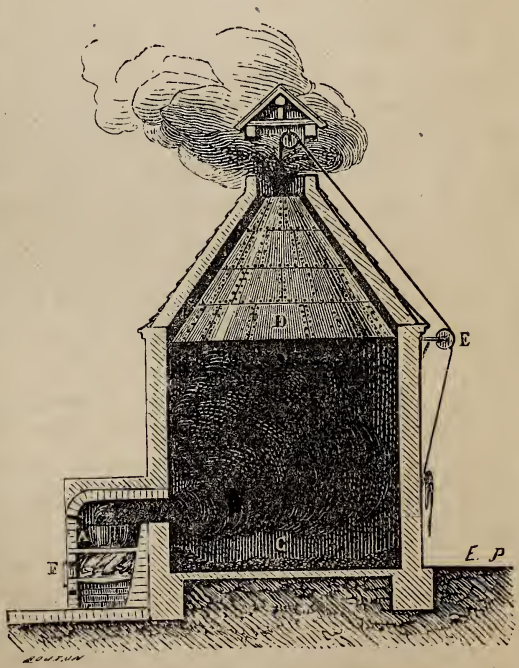

Fig. 100.

A cet appareil on préfère aujourd'hui une série de chambres en briques, voûtées et communiquant entre elles par des ouvertures latérales. On produit encore du noir de fumée dans les fours qui servent à préparer le coke. Pour avoir un produit plus pur, on calcine ensuite le noir dans des creusets de terre, puis on le tamise et on le lave alternativement à l'eau acidulée et à l'eau pure.

371. **Usages du noir de fumée.** — Le noir de fumée sert dans la peinture en noir, dans la préparation de l'encre d'imprimerie ordinaire et en taille douce; mais pour la fabrication de l'encre lithographique et de l'encre de Chine, on fait toujours subir une calcination au noir de fumée. L'encre d'imprimerie est essentiellement un mélange de noir de fumée et d'huile de lin ou de noix cuite; l'encre de Chine, au contraire, est du noir broyé avec une dissolution de gomme et un peu de musc. Le noir de houille est principalement employé pour goudronner les objets grossiers, comme la carène des bateaux ou des vaisseaux. Les plus beaux noirs dont se servent les peintres proviennent de la carbonisation du fusain, du hêtre, des sarments de vigne, des rognures de liége, etc. Dans les laboratoires on fait presque toujours usage du noir de sucre, obtenu en calcinant à vase clos, dans un creuset de platine, du sucre candi. Quand on veut faire une encre qui ne soit pas détruite, comme l'encre ordinaire, par les agents chimiques, on emploie le noir de fumée. Toutefois on le dissout d'abord dans de l'eau contenant un peu de soude. Cependant on peut toujours l'enlever mécaniquement, comme l'encre de Chine, par un frottement léger. On fait aujourd'hui usage du noir de charbon dans la photographie; avec son concours, les épreuves ne s'effacent pas aussi rapidement.

CHARBON ANIMAL ou CHARBON D'OS

372. **Historique.** — Sous le nom de *charbon animal* ou de *charbon d'os*, de *noir animal*, on désigne le charbon qu'on obtient par la calcination des os à vase clos. Les os ne sont pas tous propres à cet usage; ceux qui sont de grande dimension sont destinés plus particulièrement aux ouvrages de tabletterie, on les appelle *os de travail;* les autres sont de deux sortes, les os gras humides et les os secs. Les premiers proviennent des boucheries ou ont été ramassés encore frais, après avoir servi pour les besoins culinaires. On commence par en extraire la graisse; les seconds servent directement à la préparation du noir animal.

373. **Préparation du charbon animal.** — On remplit d'os

des marmites en fonte, puis on les superpose dans un four d'une grande dimension. Les dernières marmites seules portent un couvercle. Il faut peu de combustible pour commencer la calcination, car dès que les gaz se dégagent des os, ils s'enflamment, et la chaleur développée suffit pour continuer la calcination. Lorsque les marmites sont froides, on en retire le charbon, qui conserve sa forme; on le concasse à l'aide d'un moulin, et on le crible pour avoir, selon les besoins, du noir en poudre ou du noir en grains.

374. **Propriétés du charbon animal.** — Le charbon animal jouit spécialement de la propriété de décolorer les liquides. Ainsi, quand on agite pendant quelques instants de la poudre de charbon d'os avec une décoction de substances tinctoriales, avec du vin rouge, du vinaigre ou toute autre matière colorée, comme la mélasse, il suffit de filtrer la liqueur pour la rendre incolore.

C'est sur cette propriété qu'ont été fondés le raffinage des cassonades et la décoloration des sirops de betterave. Autrefois on croyait que le charbon animal agissait sur les couleurs en les décomposant, mais l'expérience a montré que les matières colorantes restent interposées dans les pores du charbon sans altération. En effet, lorsqu'on verse une dissolution de cochenille ou d'indigo sur du charbon animal placé sur un filtre, la liqueur passe incolore et le charbon augmente de poids en proportion de la couleur absorbée. Cette couleur pourrait (au besoin) reparaître, car, en versant sur le charbon de l'eau contenant une dissolution de potasse, de soude, d'ammoniaque et même un acide, selon les produits, on régénère la couleur.

375. **Usages du charbon d'os.** — Le charbon d'os sert particulièrement pour décolorer les mélasses, les sirops, les liqueurs troubles. Le même charbon animal peut servir plusieurs fois. En le calcinant au milieu d'un courant de vapeur surchauffée, ou en le lavant dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, on le régénère. Lorsqu'un charbon d'os n'a plus la propriété décolorante, on l'emploie comme engrais à cause du phosphate de chaux qu'il contient. En effet, le charbon animal ne renferme guère que 8 à 12 pour cent de charbon, le reste est du phosphate de chaux mêlé d'un peu de carbonate.

VARIÉTÉS DE CARBONE

376. **Préparation.** — On peut obtenir du charbon presque pur de plusieurs manières : ainsi, en brûlant de la toile, on forme un charbon qui servait autrefois comme amadou. Lorsqu'on brûle du sucre, de la gomme, du papier, on a du charbon presque pur ;

un des meilleurs moyens pour obtenir du charbon à l'état de pureté, c'est de faire passer de l'essence de térébenthine dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on a ainsi un charbon exempt de matières étrangères.

377. **Propriétés physiques du charbon.** — Tous les charbons n'ont pas les mêmes propriétés au même degré : ainsi, le charbon de bois jouit plus particulièrement de la propriété absorbante ; le charbon d'os, de la propriété décolorante. Leur densité varie aussi : le diamant a pour densité 3,5 environ, le graphite 2,20, le coke ou le charbon pulvérisé 1,60 à 2.

378. **Propriétés chimiques du charbon.** — L'air et l'oxygène pur paraissent sans action sur le charbon à la température ordinaire, c'est ce qui explique pourquoi l'encre des anciens, qui était formée de noir de fumée délayé dans de la gomme, a pu se conserver jusqu'à nos jours. A une température élevée, l'oxygène s'unit au carbone, et, selon les circonstances, forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide oxalique qu'on rencontre dans les tiges et surtout dans les feuilles des plantes. Cette propriété du charbon l'a fait regarder comme un *agent réducteur* très-précieux pour enlever l'oxygène à presque tous les corps. L'acide azotique dissout en partie le charbon, on avait même cru autrefois pouvoir tanner les peaux à l'aide de cette dissolution qui précipite la gélatine ; mais le résultat est plus complexe qu'on ne le pensait. L'acide azotique agit avec tant d'énergie sur le charbon qu'il peut produire une gerbe de flamme. Ainsi, quand on chauffe dans un vase de porcelaine du charbon en poudre, si l'on fait couler dessus, le long des parois, un mélange de 3 parties d'acide azotique concentré et 1 d'acide sulfurique, on produit une gerbe de flamme assez intense.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE

Parmi les composés gazeux que forme le carbone en s'unissant à l'oxygène, il en est deux qui jouent un rôle très-important, ce sont l'*oxyde de carbone* CO et l'*acide carbonique* CO^2.

OXYDE DE CARBONE (CO=14)

379. **Historique.** — L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley, mais sa véritable composition n'a été parfaitement connue que par les travaux de Clément et Désormes.

380. **Préparation.** — On peut obtenir l'oxyde de carbone par plusieurs procédés :

1° Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on produit de l'oxyde de carbone. On dispose l'expérience ainsi : dans la cornue A on met de la craie, et dans le tube B on place du char-

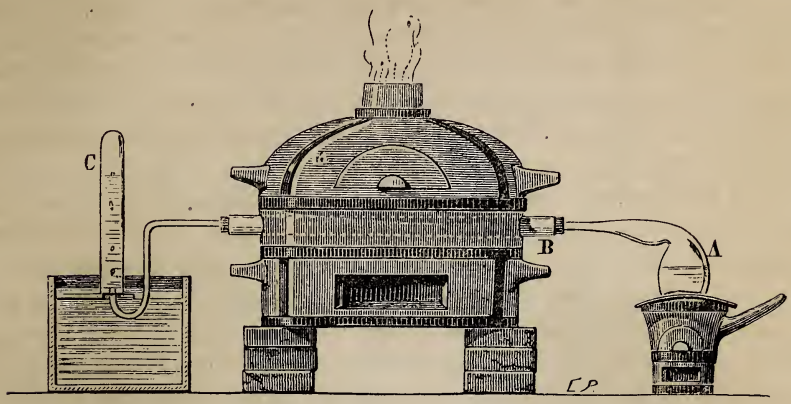

Fig. 101.

bon de bois. On chauffe la cornue (fig. 101) et le tube; l'acide carbonique provenant de la craie, en présence du charbon chauffé au rouge, se dédouble en oxyde de carbone qu'on recueille sous une éprouvette en C : $CO^2+C=2CO$.

2° On pourrait chauffer à une haute température un mélange de charbon et d'un carbonate, comme le carbonate de baryte, de strontiane, qui ne se décompose qu'à une température élevée. Le carbonate de chaux ou de magnésie ne conviendrait pas pour ce mode de préparation, par ce que l'acide carbonique se dégagerait avant d'être décomposé. Si l'on faisait chauffer du carbonate de potasse ou de soude avec du charbon, la base serait décomposée, il se produirait du potassium ou du sodium.

3° Dans les laboratoires on prépare ordinairement l'oxyde de carbone en chauffant dans un ballon de verre (fig. 102) un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique; on fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant une dissolution de potasse, et on recueille l'oxyde de carbone sur la cuve à eau. En présence de l'acide sulfurique, l'acide oxalique se décompose, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique, en oxyde de carbone et en eau; l'acide sulfurique s'empare de l'eau, l'acide carbonique s'unit à la potasse et l'oxyde de carbone se dégage.

Réaction. $C^2O^3,3HO+SO^3,HO=SO^3,4HO+CO^2+CO$.

On chauffe doucement l'appareil, l'opération continue d'elle-même, lorsque les bulles de gaz commencent à apparaître. Quand

on veut du gaz parfaitement pur, il faut placer un fragment de potasse sous chaque éprouvette pour absorber l'acide carbonique qui a pu échapper à la réaction.

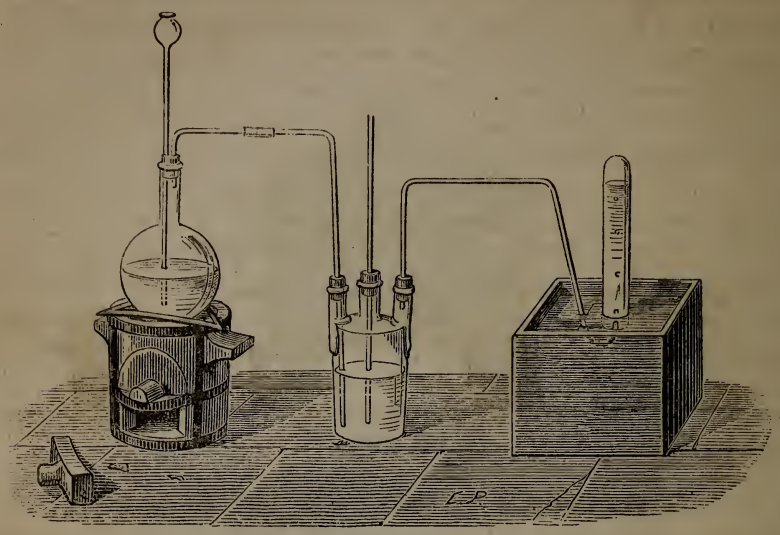

Fig. 102.

381. **Propriétés physiques de l'oxyde de carbone.**—L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans odeur et sans saveur; sa densité est 0,967. Il est peu soluble dans l'eau; jusqu'ici on n'a pu le liquéfier ni le solidifier; c'est à cause de cela qu'on dit qu'il est permanent.

382. **Propriétés chimiques de l'oxyde de carbone.** — L'oxyde de carbone est sans action sur les couleurs végétales telles que le tournesol, le sirop de violette. Il brûle avec une flamme bleue caractéristique, en donnant naissance à de l'acide carbonique. On vérifie cette propriété en versant un peu d'eau de chaux dans l'éprouvette après la combustion; il se fait un trouble produit par l'insolubilité du carbonate de chaux formé. L'oxyde de carbone est facilement absorbé par une dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre. Ce caractère est digne de remarque, parce qu'à l'aide du réactif on peut séparer l'oxyde de carbone d'avec d'autres gaz. Par la chaleur on fait reparaître à volonté le gaz enlevé. On ignore ce qui se forme dans cette réaction. On peut aussi absorber l'oxyde de carbone par la potasse et former du formiate de potasse. Le gaz oxyde de carbone jouit de la propriété d'enlever de l'oxygène à la plupart des oxydes à une température plus ou moins élevée, et de se transformer en acide carbonique.

C'est un agent réducteur excellent. Ainsi, dans les hauts fourneaux, quand on brûle du charbon avec de l'oxyde de fer ou un minerai quelconque, on a pour but de développer une forte chaleur à l'effet de réduire les oxydes par le gaz oxyde de carbone ou de décomposer les sels. C'est ainsi que les sulfates d'ammoniaque et de baryte sont réduits à l'état de sulfures, tandis que les sulfates d'argent et de cuivre sont réduits à l'état métallique.

1° *Action du chlore.* Quand on expose aux rayons solaires, dans un flacon, un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone, au bout de quelque temps le volume est réduit de moitié, il se forme un composé gazeux appelé *acide chloroxycarbonique,* ne différant, par sa composition, de l'acide carbonique que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène. Ainsi, tandis que l'acide carbonique a pour formule CO^2, l'acide chloroxycarbonique est représenté par COCl. Ce dernier gaz est incolore, il a une odeur très-suffocante ; on ne peut pas le recueillir sur l'eau, parce qu'il se décompose en acide carbonique et en acide chlorhydrique :

$$COCl+HO=CO^2+HCl.$$

2° *Action de l'oxyde de carbone sur l'économie animale.* L'oxyde de carbone ne peut pas être respiré sans danger ; il agit sur tout le système nerveux ; c'est un poison très-violent. Un oiseau placé dans un flacon renfermant un peu d'oxyde de carbone meurt immédiatement. Ce poison est d'autant plus redoutable qu'il n'est pas odorant. Autrefois on croyait que les effets de l'asphyxie étaient dus principalement à l'acide carbonique ; mais M. Leblanc a démontré qu'on devait les attribuer à la présence de l'oxyde de carbone. En effet, pour que l'air d'un appartement soit complétement irrespirable lorsqu'il renferme de l'acide carbonique, il faut que ce dernier constitue à peu près le tiers du mélange ; or de l'air devenu mortel par les vapeurs de la braise n'en contient pas au-delà de 4 à 5 pour cent ; c'est l'oxyde de carbone qui le rend irrespirable. Toutes les fois qu'on brûle du charbon, on produit toujours de l'oxyde de carbone qui se manifeste par une flamme bleue à la surface de nos foyers ; un centième d'oxyde de carbone suffit pour rendre l'air d'un appartement mortel, c'est ce qui explique pourquoi on recommande d'aérer les locaux dans lesquels on brûle beaucoup de charbon.

383. **Composition de l'oxyde de carbone.** — Dans un eudiomètre placé sur la cuve à mercure (fig. 103), on fait passer 100 parties en volume de gaz oxyde de carbone et 75 d'oxygène ; lorsque, par l'étincelle électrique, on les a combinées, le volume

total, qui était de 175, est réduit à 125 ; on introduit alors un peu de potasse pour absorber l'acide carbonique formé, on agite le mélange, le volume du gaz restant est réduit à 25 parties ; ce gaz est de l'oxygène pur. Par conséquent, le volume d'acide carbonique formé est de 100, c'est-à-dire qu'il est le même que celui de l'oxyde de carbone employé. Donc il a été consommé 50 parties d'oxygène ou la différence entre 75 et 25. Ainsi un volume d'oxyde de carbone représenté par 100 absorbe un demi-volume d'oxygène représenté par 50. Or un volume d'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, donc un volume d'oxyde de carbone n'en renferme qu'un demi-volume.

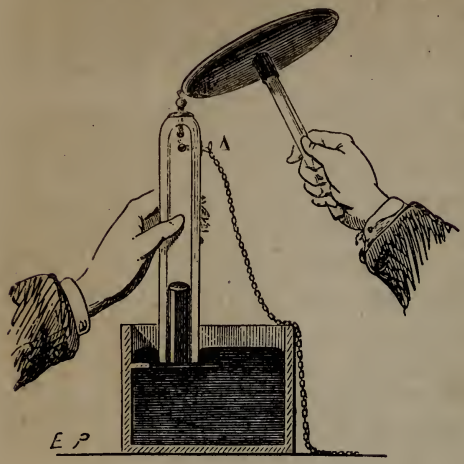

Fig. 103.

384. **Usages de l'oxyde de carbone.** — L'oxyde de carbone n'a d'usage qu'en brûlant dans les foyers ; il est utilisé comme agent réducteur en absorbant une portion de l'oxygène à l'acide carbonique qui se produit, quand la combustion est imparfaite.

Ainsi, lorsque dans un fourneau de laboratoire on accumule une grande quantité de charbon enflammé, l'air qui arrive abandonne son oxygène aux parties de charbon en contact avec la grille. C'est là, en effet, qu'est la température la plus élevée ; il se forme de l'acide carbonique qui, forcé de traverser une masse incandescente, lui cède une portion de son oxygène et se transforme en oxyde de carbone. Lorsque le mélange gazeux est suffisamment échauffé, l'oxyde de carbone brûle avec une flamme bleue. C'est elle qu'on aperçoit presque toujours à la surface des fourneaux.

ACIDE CARBONIQUE ($CO^2 = 22$)

385. **Historique.** — L'acide carbonique est un gaz qui a été découvert par Van Helmont en 1648. Plus tard, Hales, Black et Priestley l'étudièrent avec plus d'attention ; mais il n'est bien connu que depuis 1776, époque à laquelle Lavoisier en détermina la composition.

386. **Préparation de l'acide carbonique.** — On prépare

l'acide carbonique de plusieurs manières : en décomposant un carbonate par un acide ou par la chaleur ; en traitant de l'oxyde de cuivre par le charbon ; en faisant brûler du charbon au contact de l'air ; enfin en faisant réagir un acide ou un sel acide sur du bicarbonate de soude, ou en utilisant l'acide carbonique de la nature.

1° *Décomposition d'un carbonate par un acide.* Dans les laboratoires, on introduit dans un flacon à deux tubulures A (fig. 104) de petits morceaux de craie ou des fragments de marbre (carbonate de chaux), puis on remplit le flacon à moitié d'eau. Cela fait, à l'aide d'un tube B on établit une communication entre le flacon et une éprouvette placée sur la cuve à eau. Par le tube D on verse de l'acide sulfurique ou chlorhydrique ; une décomposition a lieu aussitôt, il se forme du sulfate de chaux ou du chlorure de calcium, et le gaz acide carbonique se rend sous l'éprouvette. L'acide carbonique étant plus lourd que l'air, on pourrait le recueillir dans un flacon ouvert, il déplacerait l'air. Lorsqu'on veut que cet acide soit pur, on le fait passer dans un flacon laveur avant de le recueillir :

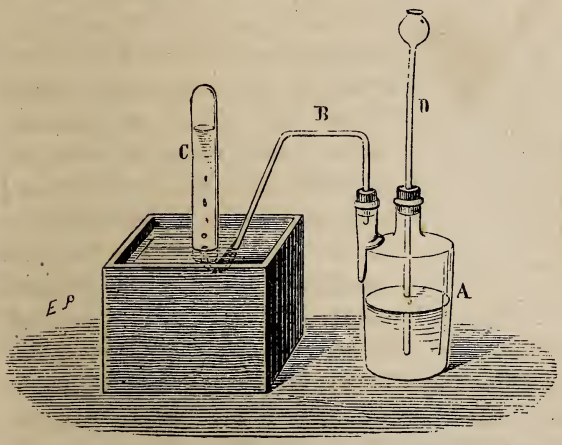

Fig. 104.

$$CaO,CO^2+SO^3,HO=CaO,SO^3,HO+CO^2;$$
$$CaO,CO^2+HCl=CaCl+HO+CO^2.$$

Dans la pratique, on doit toujours tendre à faire dans le flacon un sel soluble, afin que l'acide carbonique puisse se dégager librement. C'est pourquoi on emploie l'acide chlorhydrique quand on fait usage de marbre ; au contraire, on se sert d'acide sulfurique si l'on a introduit dans le flacon des morceaux de craie, parce que celle-ci est tendre et perméable. Dans l'industrie, le procédé est le même, les appareils seuls varient un peu.

2° *Décomposition d'un carbonate par la chaleur.* Dans la fabrication de la soude il arrive souvent que l'on produit de la soude caustique qu'on est obligé de transformer en carbonate de soude.

A cet effet, on se sert de l'acide carbonique qu'on obtient en chauffant de la craie ou un carbonate de chaux quelconque dans des fours à chaux. A l'aide de l'appareil dû à Cagnard-Latour, appelé *cagnardelle*, on force l'acide carbonique du four à remonter; on le dirige ensuite sur les produits que l'on veut carbonater :

$$CaO,CO^2 = CaO + CO^2.$$

L'acide carbonique ainsi préparé n'est pas pur, mais il coûte peu cher, parce que la chaux que l'on obtient est en réalité le produit principal.

3° *Traitement de l'oxyde de cuivre par le charbon.* Dans une cornue de fonte on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre et de charbon ; le charbon s'empare de l'oxygène qui se dégage de l'oxyde de cuivre et se change en acide carbonique. Il suffit de temps en temps de faire passer un courant d'air sur le cuivre qui en résulte pour le transformer de nouveau en oxyde de cuivre.

4° *Combustion du charbon.* Dans certaines industries, dans la fabrication du sucre, par exemple, on utilise l'acide carbonique provenant de la combustion du charbon au contact d'un courant d'air continu, pour empêcher le sucre de s'altérer lors de sa fabrication. Pour cela on sature le sucre en dissolution par de la chaux, ce qui donne du sucrate de chaux, puis on traite le sucrate de chaux par de l'acide carbonique pour enlever la chaux.

Depuis quelques années on fait usage d'un procédé dû à M. Dubrunfaut pour retirer le sucre qu'on perdait dans la mélasse. Après l'extraction du sucre, on laissait dans les mélasses jusqu'à 50 pour 100 de sucre cristallisable qu'on transformait avec perte en alcool. D'après cet industriel, on traite la mélasse par de la baryte, puis on lave à l'eau pure le sucrate de baryte qui en résulte, ce qui sépare la mélasse non cristallisable du sucre cristallisable; cela fait, on décompose le sucrate de baryte par un courant d'acide carbonique.

5° *Préparation par le bicarbonate de soude et un acide.* Dans l'économie domestique, on prépare de l'acide carbonique sous le nom d'*eau de Seltz*, en traitant du bicarbonate de soude par de l'acide tartrique et de l'eau. On emploie à cet usage différents appareils qui permettent de mettre l'eau en contact avec le sel, au moment où l'on veut que la réaction s'accomplisse. En présence de l'eau, une décomposition a lieu, il se forme du tartrate de soude, et de l'acide carbonique se dégage. Dans les hôpitaux on remplace actuellement l'acide tartrique par le bisulfate de soude, qui coûte moins cher.

Dans les arts, pour préparer les eaux gazeuses, on foule dans

des bouteilles, à l'aide d'une pompe, de l'eau et de l'acide carbonique en quantité proportionnelle à la pression que peut subir le vase.

6° *Acide carbonique naturel.* Dans les pays volcaniques, on utilise souvent l'acide carbonique qui se dégage de certaines roches ou des fissures qui s'y forment.

Au moment de l'éruption d'un volcan, on constate la présence de l'acide sulfureux, puis de l'acide sulfhydrique, enfin, lorsque le volcan est éteint, il se dégage de l'acide carbonique dont on peut tirer parti dans l'industrie. Ainsi, en Auvergne, dans le Puy-de-Dôme, où il existe des volcans éteints, on rencontre des eaux minérales contenant de l'acide carbonique. Il n'est pas rare, dans cette contrée, lorsqu'on creuse des puits, de voir de l'acide carbonique se dégager en quantité assez considérable.

387. **Propriétés physiques de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une saveur aigrelette qu'il communique à l'eau ; sa densité est 1,529 ; il est 22 fois plus pesant que l'hydrogène. C'est à cause de cette propriété qu'on le recueille souvent dans un flacon ouvert ; il chasse l'air par son poids.

388. **Action de l'eau.** L'acide carbonique est soluble dans l'eau ; à 0° l'eau en dissout 1,8 de son volume ; à 20°, elle n'en dissout que 0,9. Par suite, lorsqu'on veut préparer des eaux gazeuses pour provoquer une digestion plus facile, il est bon d'opérer à la température la plus basse possible. Ce qui distingue les eaux gazeuses naturelles des eaux préparées dans les laboratoires, c'est que, tandis que dans les premières l'acide carbonique peut s'y conserver, dans les secondes il tend toujours à se dégager. Ce n'est qu'à l'aide d'appareils convenables qu'on parvient à le retenir.

Quand une eau contient de l'acide carbonique, il suffit d'y ajouter un corps étranger pour que les bulles de ce gaz s'échappent avec plus de rapidité. Ainsi, dans un verre d'eau contenant de l'acide carbonique en dissolution, si l'on introduit une baguette de verre, le gaz se dégage immédiatement.

L'acide carbonique se dissout peu dans les liqueurs alcooliques. Cependant on peut les charger de ce gaz en les mettant en contact avec des matières qui donnent naissance à de l'acide carbonique. Le vin de Champagne ne mousse que par l'acide carbonique qu'il contient.

Quand on fait arriver un courant d'acide carbonique dans une eau contenant un peu de gomme, on rend la liqueur mousseuse.

389. **Expérience sur l'acide carbonique.** — Dans les labo-

ratoires on fait avec l'acide carbonique des expériences dignes de remarque. On transvase d'une éprouvette dans une autre de l'acide carbonique gazeux (fig. 105), et on constate ensuite la présence de l'acide carbonique en plongeant dans l'éprouvette pleine de ce gaz une allumette enflammée, celle-ci s'éteint, puis on verse de l'eau de chaux dans l'éprouvette ; par l'agitation, on obtient un précipité de carbonate de chaux insoluble. On fait aussi tenir en suspension des bulles de savon sur de l'acide carbonique gazeux ; à cet effet, on fait arriver une grande quantité de gaz acide carbonique dans une cuvette, par exemple ; lorsque celle-ci est pleine de ce gaz, on fait tomber dedans des bulles de savon, celles-ci restent en suspension sur le gaz.

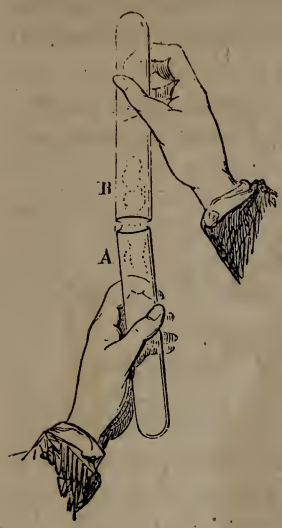

Fig 105.

390. **Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique** (1). — Faraday est le premier qui ait montré qu'on pouvait liquéfier l'acide carbonique à la température de 0°, sous une pression de 36 atmosphères. Plus tard, Thilorier fit construire un cylindre en fonte qui permet de l'obtenir à l'état solide en quantité très-considérable. Depuis, des perfectionnements, sous le rapport de la solidité, ont été apportés à la construction de l'appareil. Voici la description de celui qu'a modifié récemment M. Deleuil (fig. 106 et 107) :

L'appareil se compose de deux cylindres de fonte P et Q entièrement semblables, mobiles l'un et l'autre dans un plan vertical. Ces cylindres, d'une capacité de 6 litres environ, ont une épaisseur de 3 centimètres, ils sont en outre revêtus de cercles *n*, *o*, *p*, *q*, servant à maintenir des bandes de fer pour plus de solidité.

Sur la tête de chaque cylindre est un robinet M formé de plusieurs pièces. Une clef *a* sert à le serrer fortement dans un écrou taraudé dans la masse de fonte.

Dans le robinet est un conduit vertical qui se bifurque en *x* vers *b* et vers *d*, et met ainsi l'intérieur du cylindre en communication avec deux orifices pratiqués en *b* et en *d*, dont on n'ouvre jamais qu'un seul à la fois. Une vis *z*, qui se serre à l'aide d'une clef *c*, est destinée à fermer le conduit intérieur avant sa bifurcation en *x*. Pour cela, elle comprime une boule de plomb qui

(1) La figure a été empruntée au *Traité de physique* de M. Ganot.

ferme hermétiquement l'orifice du conduit. C'est de la même manière que sont fermés les orifices *d* et *b*, à l'aide d'écrous de pression. Les deux cylindres étant identiques, on prend pour générateur de l'acide carbonique celui qu'on veut; l'autre sert de récipient pour sa liquéfaction. Supposons que ce soit le cylindre P qu'on ait choisi pour générateur; le robinet M étant enlevé, on introduit dans le cylindre 1800 grammes de bicarbonate de soude, 3 litres d'eau chauffée à 39° et 1 kilogramme d'acide sulfurique.

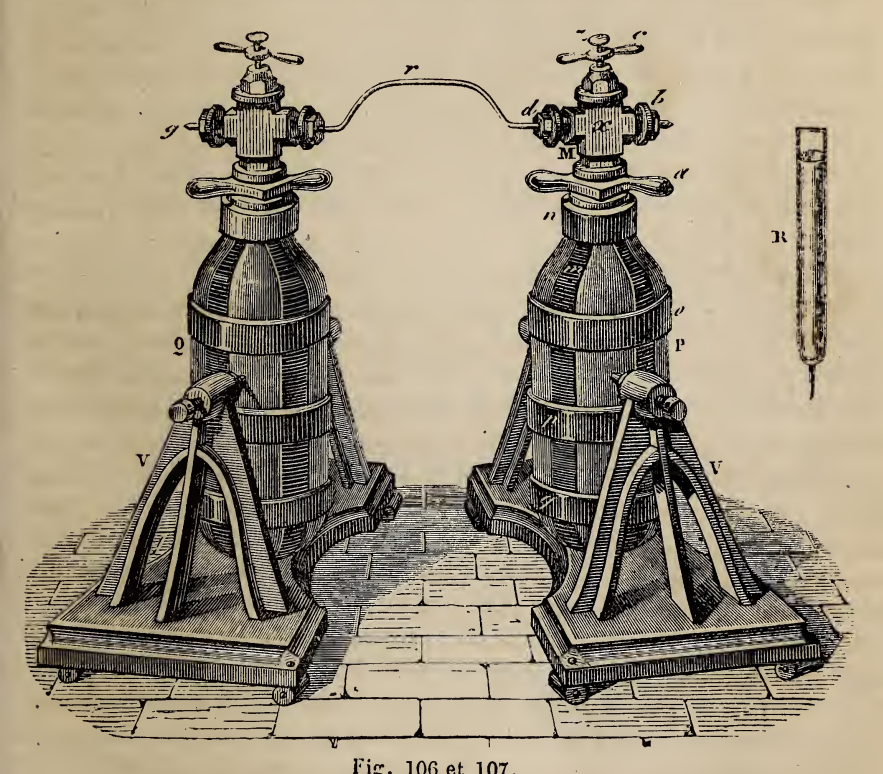

Fig. 106 et 107.

Afin que ce dernier ne décompose pas de suite le bicarbonate de soude, on le verse dans un tube de cuivre rouge R (fig. 107), et on place ce tube, qui reste ouvert à l'extrémité supérieure, dans le cylindre P. Cela fait, on remet le robinet M, qu'on serre fortement, puis la vis *z* fermant le robinet, on incline doucement le cylindre en le faisant osciller sur ses deux pivots, de manière qu'une petite quantité d'acide sulfurique se déverse du vase R et tombe sur le bicarbonate de soude. On incline ainsi successivement le cylindre à plusieurs reprises, jusqu'à ce que tout l'acide soit déversé.

L'acide carbonique qui s'est produit dans le générateur est alors en partie liquéfié et mélangé à l'eau qui a servi à sa préparation. Mais si l'on fait communiquer le récipient Q au générateur par un tube de cuivre *r*, à petit diamètre, et si l'on desserre la vis *z*, l'acide carbonique distille dans le récipient, où il se liquéfie de nouveau par sa propre pression. Thilorier a estimé que la pression qui a lieu alors dans le récipient est de 50 atmosphères, la température étant à 15°.

Pour obtenir le même acide à l'état solide, on ouvre un orifice *g* placé sur le côté du robinet, et l'acide carbonique liquide jaillit avec force en repassant à l'état gazeux. Mais une partie du liquide seulement se gazéifie ; car, pour repasser à l'état de gaz, il absorbe à tous les corps environnants, et par suite à une partie de lui-même, tant de calorique qu'il se solidifie en flocons blancs cristallisés qu'on recueille dans une boîte semi-sphérique de laiton.

L'acide carbonique solide peut produire un grand froid ; seul, cependant, il ne refroidit pas beaucoup, parce qu'il ne mouille pas les corps ; mais dès qu'on y ajoute un peu d'éther, qui établit un contact parfait, il produit un froid qui va jusqu'à — 90°. Ce mélange solidifie en quelques secondes quatre fois son poids de mercure.

391. **Propriétés chimiques de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique est un acide faible ; si l'on plonge du papier bleu de tournesol dans ce gaz ou dans un liquide qui le contient, le papier prend la teinte *rouge vineux*. Il éteint les corps en combustion, une bougie plongée dans une éprouvette pleine d'acide carbonique cesse de brûler (fig. 108).

Fig. 108.

On éteint également la bougie en versant dessus le gaz acide carbonique contenu dans une éprouvette. Le caractère distinctif de l'acide carbonique, c'est de précipiter l'eau de chaux. Quand on verse de l'eau de chaux dans un flacon qui contient de l'acide carbonique, en agitant le mélange on donne lieu à un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, qui se dissout si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, azotique ou acétique. Un excès d'acide carbonique dissout également le précipité. On reconnaît que dans

la liqueur la chaux est en excès lorsque en y plongeant un papier rouge de tournesol il devient bleu.

La chaleur des foyers ordinaires n'altère pas l'acide carbonique gazeux ; mais les hautes températures produites par les gaz, une série d'étincelles électriques, le décomposent en oxygène et en oxyde de carbone.

1° *Action des métalloïdes.* Le soufre, l'azote, le chlore, l'iode n'attaquent pas l'acide carbonique ; mais l'hydrogène et le carbone le décomposent à une température élevée. Ainsi, quand on fait passer de l'acide carbonique dans un tube sur des charbons chauffés au rouge, une décomposition a lieu, la moitié de l'oxygène lui est enlevé, il est ramené à l'état d'oxyde de carbone : $CO^2+C=2CO$. L'acide carbonique peut être altéré par les corps combustibles qui lui enlèvent de l'oxygène ; mais, dans les réactions de la nature minérale, on ne voit jamais le carbone de l'acide carbonique disparaître, et par suite l'oxygène devenir libre ; toutefois, les forces vivantes de la nature accomplissent ce phénomène. En effet, sous l'influence de la lumière, les végétaux prennent du carbone à l'acide carbonique et mettent l'oxygène en liberté.

2° *Action des métaux.* Plusieurs métaux décomposent l'acide carbonique, les uns lui enlèvent la moitié de son oxygène, les autres la totalité. Le fer, le zinc, le manganèse ne lui prennent que la moitié de son oxygène ; le potassium, le sodium lui enlèvent la totalité. Ainsi, quand on fait passer un courant d'acide carbonique sur du potassium ou du sodium, l'acide carbonique est décomposé, on obtient un dépôt de charbon et un carbonate.

392. **Production naturelle de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique est très-répandu dans la nature ; il se produit toutes les fois qu'on brûle du charbon ou des matières organiques ; dans la fermentation des matières sucrées, dans la germination des graines, dans les fumiers, il se fait toujours de l'acide carbonique. Les matières organiques azotées putrescibles, le blanc d'œuf, le sang coagulé, donnent lieu à un dégagement d'acide carbonique sous forme de carbonate d'ammoniaque. L'acide carbonique existe aussi tout formé dans la nature. A Pouzzole, près de Naples, on trouve une grotte nommée *grotte du Chien,* dans laquelle une couche d'acide carbonique sort continuellement du sol, et s'élève à la hauteur d'un mètre et demi environ. Quand un homme de haute taille y pénètre avec un chien, l'animal asphyxié périt presque aussitôt, tandis que l'homme peut circuler sans inconvénient. Une chandelle allumée placée sur le sol s'éteint. Il y a des eaux qui présentent le phénomène d'un bouillonnement continuel dû au dégagement d'acide carbonique. C'est ce qui

explique pourquoi du carbonate de chaux se dépose journellement dans certaines sources, de manière à recouvrir tous les objets qu'on y laisse pendant quelque temps. Le carbonate de chaux, soluble à la faveur d'un excès d'acide carbonique, devient insoluble dès que cet excès a disparu. Les volcans dégagent aussi des torrents d'acide carbonique à l'état de combinaison. L'acide carbonique constitue tous les carbonates de la nature.

393. **Production d'acide carbonique par les animaux et décomposition de ce même acide par les plantes.** — Une cause incessante de production d'acide carbonique, c'est la respiration des animaux. On le constate en soufflant de l'air à l'aide d'un tube dans de l'eau contenant un peu de chaux en dissolution. L'acide carbonique qui provient des poumons trouble l'eau aussitôt. L'air atmosphérique, qui ne renferme que de 4 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique, ne précipiterait la chaux qu'au bout d'un certain temps et avec moins de force.

Malgré la quantité d'acide carbonique qui se dégage chaque jour dans l'air, la proportion de ce gaz est toujours la même, parce que, sous l'influence de la lumière solaire, les plantes, en respirant, décomposent l'acide carbonique, s'emparent du carbone et mettent en liberté l'oxygène.

La nuit, un phénomène inverse a lieu, les plantes exhalent de l'acide carbonique, mais le dégagement se fait lentement, tandis que dans le jour, la production de l'oxygène est beaucoup plus rapide. En outre, une grande quantité d'acide carbonique versé dans l'air revient dans le sol, entraîné par l'eau qui le dissout. A la faveur de cet acide, l'eau peut dissoudre les phosphates, les carbonates, les silicates, en un mot tous les sels qui servent soit à la végétation, soit à la vie des animaux.

394. **Composition de l'acide carbonique.** — On détermine la composition de ce gaz par la méthode de MM. Dumas et Stass, qui est la plus exacte. Cette méthode consiste à brûler un poids donné de diamant ou de graphite pur dans un courant d'oxygène et à peser l'acide carbonique qui s'est formé dans cette combustion. L'appareil employé pour cette analyse est l'appareil à analyse organique : on place le diamant dans une petite nacelle de platine, puis on l'introduit dans un tube de porcelaine communiquant d'un côté avec un tube rempli de chlorure de calcium, pour dessécher le gaz oxygène qui arrive d'un réservoir, et de l'autre avec un tube en U contenant de la pierre ponce pour absorber la vapeur d'eau, et un tube de Liebig rempli d'une dissolution de potasse caustique pour arrêter l'acide carbonique. Ce tube de Liebig communique à son tour avec un tube plein de pierre ponce

imbibé d'acide sulfurique, pour empêcher la vapeur d'eau de l'air extérieur de pénétrer. On chauffe au rouge le tube contenant le diamant, et on pèse le tube à potasse avant et après l'expérience. L'augmentation de poids donne celui de l'acide carbonique absorbé. Sur 100 grammes d'acide carbonique, on trouve 27,27 de carbone et 72,73 d'oxygène. Ces nombres, convertis en équivalents, correspondent à 6 de carbone et 16 d'oxygène.

Dans la combustion du carbone il se produit quelquefois de l'oxyde de carbone; c'est à cause de cela qu'à la suite de la nacelle on met toujours un peu d'oxyde de cuivre, qui transforme en acide carbonique le gaz qui ne serait pas absorbé par la potasse. Comme dans le carbone il y a des traces d'hydrogène qui, avec l'oxygène, formerait de l'eau, on place avant le tube à potasse un tube en U à ponce sulfurique pour absorber l'eau.

395. **Usages de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique a de nombreux usages. A l'état de gaz, il entre dans la préparation de l'eau de Seltz et des limonades gazeuses, qui sont employées pour rendre les digestions plus faciles. Dans beaucoup de fabriques de sucre on se sert de l'acide carbonique pour saturer la chaux qui est employée à déféquer les jus de betterave. On en fait usage dans la fabrication du blanc de céruse par le procédé de Clichy, et dans le blanchiment du coton depuis quelque temps. L'acide carbonique entre dans la formation du vin de Champagne et des boissons mousseuses. Les eaux de Vichy, les pastilles au sous-carbonate de soude, appelées *pastilles de Vichy*, n'ont d'importance que par l'acide carbonique qu'elles contiennent. En médecine, on l'a essayé à l'état de gaz, dans certaines circonstances, pour dissoudre les calculs urinaires, et comme antiseptique. Dans les voyages au long cours, les marins, qui restaient autrefois longtemps en mer, étaient sujets à l'affaiblissement de la vue; un jet d'acide carbonique sur l'œil, tout en leur faisant éprouver une sensation à peine supportable, semblait leur rendre la vue plus perçante. Cependant M. Boussingault a observé, en Angleterre, que les mineurs qui sont exposés à l'action continue de l'acide carbonique dans les mines de Cornouailles, finissent par perdre la vue. L'effet utile, dans cette dernière application, paraît donc incertain.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE

Le carbone forme avec le soufre deux combinaisons : le *protosulfure de carbone* CS et le *bisulfure de carbone* CS^2, connu sous les noms de *sulfure de carbone* ou d'*acide sulfocarbonique*.

PROTOSULFURE DE CARBONE (CS = 22)

396. **Historique.** — Le protosulfure de carbone a été découvert par M. Persoz; c'est l'analogue de l'oxyde de carbone; il se produit dans la préparation du sulfure de carbone, lorsqu'on ne fait pas passer en excès la vapeur de soufre sur le charbon incandescent. Il est sans usage.

SULFURE DE CARBONE ($CS^2 = 38$)

397. **Historique.** — Le bisulfure de carbone, qu'on nomme vulgairement *sulfure de carbone*, a été découvert par Lampadius, en cherchant à extraire le soufre des pyrites de fer. Ce chimiste, distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite et de charbon, obtint un liquide qu'il appela *soufre liquide*, *alcool de soufre*. Plus tard la véritable composition de ce corps fut déterminée avec exactitude par Vauquelin, Thénard et Berthollet.

398. **Préparation du sulfure de carbone.** — On prépare le sulfure de carbone en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge. Le sulfure de carbone ne se forme pas quand on chauffe ensemble du soufre et du charbon à la pression ordinaire, parce que le soufre distille avant que le charbon ne soit porté à une température suffisante; mais si l'on chauffe au rouge le charbon avant de faire passer dessus la vapeur de soufre, la combinaison a lieu.

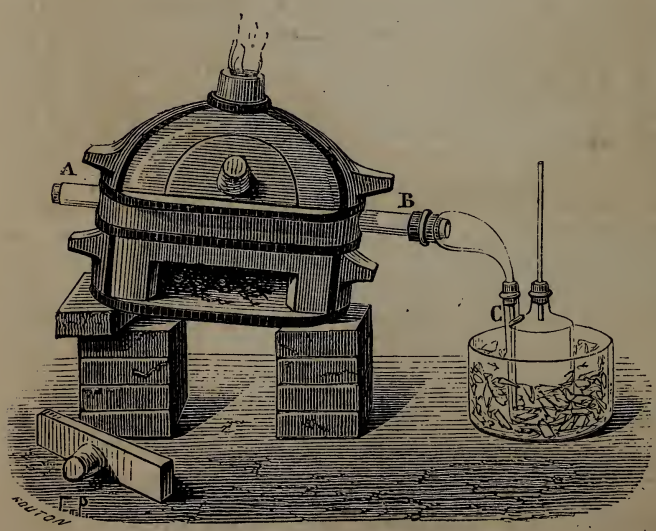

Fig. 109.

Dans les laboratoires on prépare le sulfure de carbone de la manière suivante: on remplit (fig. 109) un tube de porcelaine AB de braise concassée, puis on le place dans un fourneau

au milieu de charbons ardents; on adapte en B une allonge conduisant dans l'eau le liquide qui distille. Cela fait, on chauffe au rouge le tube, et par l'ouverture A, bouchée à l'aide d'un bouchon, on introduit de temps en temps des morceaux de soufre; le sulfure de carbone se produit et va se condenser sous l'eau. A la place d'un tube de porcelaine on pourrait employer une cornue de grès dans laquelle on ferait tomber du soufre par un tube qui plongerait au milieu du charbon.

Dans les arts on se sert d'un cylindre de fonte ou de terre réfractaire. On le remplit de charbon concassé que l'on porte à la température rouge (fig. 110).

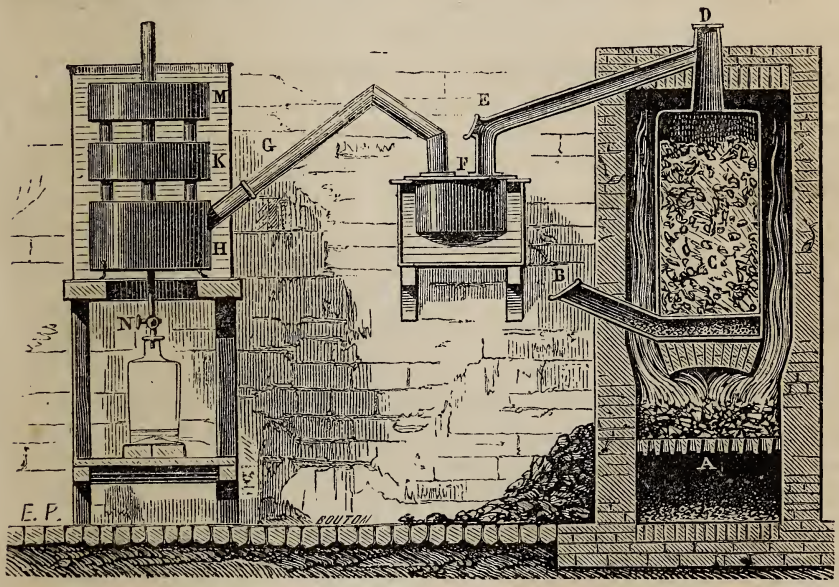

Fig. 110.

Par un tube B fixé à la partie inférieure on introduit le soufre sous forme de cartouche. La combinaison se produit, le sulfure de carbone en vapeur passe par la tubulure DE et se rend dans un récipient F, où l'excès de soufre se dépose; de là le liquide passe à l'état de vapeur, par le tube G, dans une série de cylindres en zinc H, K, M, et revient tomber en liquide dans le premier récipient H, d'où on le fait couler en N dans les flacons. Le sulfure de carbone ainsi obtenu n'est pas encore pur, il contient de 15 à 20 pour cent de soufre. Pour le rectifier on le distille dans un alambic, au bain-marie. Le soufre fixe reste dans l'alambic, et le sulfure de carbone arrive sensiblement pur dans un récipient.

Ce liquide contient toujours, quoi qu'on fasse, un peu d'hydrogène sulfuré; car lorsqu'on le mêle avec une dissolution d'acétate de plomb, on obtient une coloration plus ou moins foncée. C'est afin de condenser le gaz hydrogène sulfuré qu'on force le sulfure de carbone à passer dans les épurateurs H, K, M, dans lesquels on a placé des tamis pleins de chaux. Le gaz hydrogène sulfuré, forcé de traverser cet alcali avant de se rendre dans l'atmosphère, transforme la chaux en sulfure de chaux, et plus tard, au contact de l'air, en sulfate.

On a proposé avec avantage de remplacer une partie de la chaux par du sesquioxyde de fer, qui devient du sulfate de sesquioxyde de fer qu'on peut régénérer en le décomposant par l'hydrate de chaux.

399. **Propriétés physiques du sulfure de carbone.** — Le sulfure de carbone est un liquide parfaitement incolore quand il est pur; lorsqu'il est jaunâtre, c'est qu'il contient un peu de soufre en dissolution. Sa densité à la température ordinaire est 1,271; mais sa vapeur est deux fois et demie plus lourde que l'air; l'eau le surnage. Il est volatil à la température ordinaire et bout à 48°. Comme c'est un liquide vénéneux et très-inflammable, on ne peut trop se défier de sa vapeur. Son odeur est fétide. On dit toujours qu'il a une odeur de choux pourris; c'est une erreur; quand il est pur, il a l'odeur d'ail et de raifort. Ce qui le rend fétide, c'est l'hydrogène sulfuré ou quelquefois le bisulfure d'hydrogène, qui est un liquide infect. Le sulfure de carbone étant plus lourd que l'eau, peut être conservé sans inconvénient dans des flacons ordinaires, pourvu qu'on ait soin d'y ajouter un peu d'eau qui le recouvre. Il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau; cependant l'eau qui a séjourné au contact de ce liquide est imprégnée de l'odeur qui lui est propre; au contraire il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; jusqu'ici on n'a pu le solidifier, c'est à cause de cela qu'on s'en sert quelquefois pour la construction de certains thermomètres qu'on veut exposer à de très-basses températures.

Le sulfure de carbone dissout le soufre, l'iode, le phosphore ordinaire, les matières grasses telles que la cire, le suif, le beurre, les résines, la paraffine, le camphre et certains bitumes. Cette propriété a reçu de grandes applications. En dissolvant l'iode, le sulfure de carbone se colore en violet; on utilise cette réaction pour reconnaître l'iode. Ainsi, si dans une dissolution d'iodure de potassium, qui est incolore, on verse du sulfure de carbone, et si au mélange on ajoute un peu de chlore pour déplacer l'iode, le sulfure de carbone devient coloré, il suffit d'agiter le mélange.

400. **Propriétés chimiques.** — Le sulfure de carbone est regardé comme un acide, parce qu'il peut se combiner avec les sulfures métalliques et former des *sulfosels;* c'est à cause de cela qu'on le désigne quelquefois sous le nom d'*acide sulfocarbonique;* il est en effet comparable à l'acide carbonique CO^2, parce que, dans sa formule CS^2, les deux équivalents d'oxygène sont remplacés par deux équivalents de soufre. Il résiste comme lui aux plus hautes températures. Le sulfure de carbone s'enflamme très-facilement même à distance; il brûle avec une flamme bleue. Lorsqu'on met quelques gouttes de ce liquide dans une éprouvette et qu'on la recouvre, au bout de peu de temps, si l'on débouche le tube, en approchant une allumette enflammée, une combustion spontanée a lieu; cette volatilité le rend dangereux à manier; il est souvent cause d'incendies considérables et d'asphyxies déplorables. Mêlé à l'air ou à l'oxygène, il détone par la combustion. Ainsi, lorsqu'on verse une petite quantité de sulfure de carbone dans un flacon qu'on tient entouré d'un linge pour éviter tout accident, si l'on enflamme la vapeur de sulfure de carbone, au bout de quelques instants, une détonation a lieu. En brûlant, le soufre forme de l'acide sulfureux, et le carbone de l'acide carbonique, l'azote de l'air devient libre. L'acide sulfureux étant vénéneux, l'acide carbonique délétère, on s'explique pourquoi il a un effet toxique.

401. **Composition du sulfure de carbone.** — L'analyse du sulfure de carbone se fait dans un tube à analyse organique; on en met un poids donné dans une ampoule et on l'introduit dans le tube avec de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb. Quand on chauffe au rouge le tube, une décomposition a lieu, il se fait de l'acide carbonique qu'on absorbe par une dissolution de potasse pesée à l'avance. La différence de poids donne celui de l'acide carbonique, et par suite la quantité de carbone contenue dans le sulfure de carbone. Pour doser le soufre, il suffit de prendre la différence entre le poids du sulfure de carbone et celui du carbone obtenu. On peut aussi doser les proportions à l'aide des densités.

On trouve ainsi que le sulfure de carbone est composé de 1 volume de vapeur de soufre et de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de carbone. En équivalents, le sulfure de carbone est formé de 1 équivalent de carbone et de 2 de soufre.

402. **Usages du sulfure de carbone.** — Le sulfure de carbone est particulièrement employé comme dissolvant du caoutchouc, de la gutta-percha, du soufre, des résines et des corps gras. C'est à lui qu'on a recours pour faire des pâtes de caout-

chouc et de gutta-percha, pour vulcaniser le caoutchouc, c'est-à-dire pour le rendre ferme. En une demi-minute on peut sulfurer le caoutchouc le plus mince. Un centième de ce liquide suffit pour rendre stables les ballons de caoutchouc. L'expérience a démontré qu'en ajoutant deux parties et demie de chlorure de soufre au sulfure de carbone, on imprégnait mieux le caoutchouc. On emploie le sulfure de carbone pour détruire les insectes. Ainsi, en mettant un peu de ce liquide dans les silos qui servent à conserver le blé, on préserve ce dernier de l'attaque des charençons. On en fait usage pour extraire les huiles qui restent dans les tourteaux des graines oléagineuses et particulièrement des olives, pour épuiser les sciures de bois qui ont servi à l'épuration des huiles, pour extraire la cire des résidus qui proviennent de l'extraction du miel, pour enlever la graisse qui reste dans la laine ou les chiffons qui sont employés au graissage des machines, pour dissoudre la graisse des os, enfin pour extraire les essences aromatiques. En teinture on en fait usage pour dégraisser les tissus de couleurs tendres qui pourraient être altérés par la plupart des dissolvants. Le grave inconvénient de ce liquide, c'est sa trop grande inflammabilité.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE

Le carbone forme avec l'hydrogène une foule de composés parmi lesquels nous remarquerons l'*hydrogène protocarboné* C^2H^4; l'*acétylène* C^4H^2; l'*hydrogène bicarboné* ou *gaz oléfiant* C^4H^4.

Ces trois corps sont considérés comme des *types* parmi tous les carbures d'hydrogène dont la nature abonde.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ ($C^2H^4 = 16$)

403. **Historique.** — L'hydrogène protocarboné, appelé *gaz des marais,* parce qu'il se rencontre dans la vase des marais et *formène*, *hydrure de méthyl*, dans la nomenclature des chimistes modernes, est un gaz connu de toute antiquité. Il existe dans la nature non-seulement dans les lieux où le lignite se putréfie, mais surtout dans les terrains bitumineux. Près de Grenoble on remarque une fontaine qu'on connaît sous le nom de *fontaine ardente*, qui dégage continuellement de l'hydrogène protocarboné que l'on peut enflammer à volonté. En Asie, dans la mer Caspienne, ce gaz est très-abondant. En Chine, il existe à de grandes profondeurs des couches de sel dans l'intérieur desquelles on

trouve de l'hydrogène protocarboné. C'est ce gaz qui est connu dans les mines sous le nom de *feu grisou*. Comme il est plus léger que l'air, il se tient à la partie supérieure des galeries.

404. **Préparation de l'hydrogène protocarboné.** — L'hydrogène protocarboné s'obtient soit en décomposant un acétate ou l'acide acétique par une base, soit en le retirant des eaux stagnantes.

1° *Décomposition d'un acétate.* On prépare l'hydrogène protocarboné à l'état de pureté en chauffant dans un matras A ou dans une cornue de verre (fig. 111) un mélange d'acétate de potasse ou de soude avec de la chaux, de la baryte ou mieux avec une dissolution concentrée de potasse et de chaux. On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant une faible dissolution de potasse ou dans un tube en U contenant de la potasse caustique, et on le recueille sur la cuve à eau.

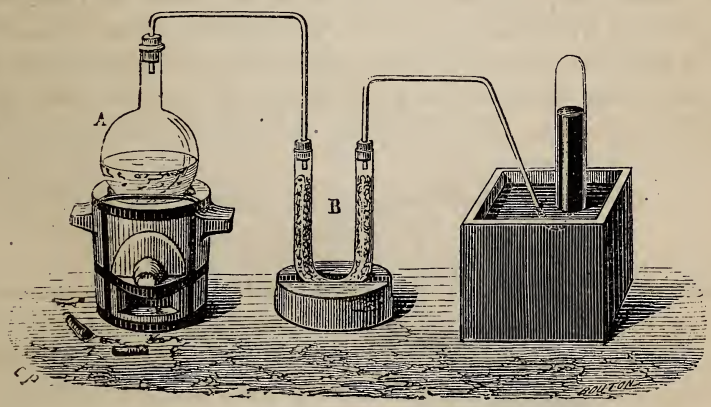

Fig. 111.

L'acide acétique $C^4H^4O^4$ peut être regardé comme formé de 2 équivalents d'acide carbonique et de 1 équivalent d'hydrogène protocarboné. Par la chaleur, un dédoublement a lieu, l'acide carbonique se porte sur la potasse, sur la soude, sur la chaux ou sur la baryte, et l'hydrogène protocarboné se dégage :

$$NaO,C^4H^4O^4+CaO=NaO,CO^2+CaO,CO^2+C^2H^4.$$

2° *Extraction des eaux stagnantes.* On retire le *gaz des marais* des eaux stagnantes de la manière suivante : on remplit une bouteille d'eau, on y adapte un entonnoir et on la plonge par la partie ouverte dans une eau marécageuse. Si l'on agite la vase avec un bâton, le gaz prend la place de l'eau dans le flacon, comme sous

une éprouvette; mais obtenu ainsi, l'hydrogène protocarboné est loin d'être pur, il contient les éléments de l'air, savoir : de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et même quelquefois d'autres gaz.

405. **Propriétés physiques de l'hydrogène protocarboné.** — L'hydrogène protocarboné est un gaz incolore qui a reçu différents noms dans la nomenclature des chimistes modernes. Ainsi on l'appelle *formène,* comme entrant dans la génération de l'acide formique; *hydrure de méthyl,* parce qu'on le regarde comme une combinaison du radical hypothétique C^2H^3 avec l'hydrogène. Son odeur est peu sensible. Il a pour densité 0,559. Il est inflammable, mais sa flamme est peu éclairante; on n'est pas encore parvenu à le liquéfier. Ce gaz est très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

406. **Propriétés chimiques.** — L'hydrogène protocarboné est décomposable par une série d'étincelles électriques. Le chlore l'altère; quand on soumet un mélange de chlore et d'hydrogène protocarboné à l'action directe de la lumière solaire, une combinaison a lieu avec lumière et détonation, il se fait de l'acide chlorhydrique et du charbon. Si le mélange est exposé à l'action de la lumière réfléchie, il se forme du *chlorure de méthyl* C^2H^3Cl et de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4+4Cl=4HCl+2C;$$
$$C^2H^4+2Cl=C^2H^3Cl+HCl.$$

Lorsqu'on continue à faire réagir le chlore sur le gaz des marais, une plus grande quantité de chlore peut se substituer à l'hydrogène et donner naissance au corps C^2HCl^3, qui est identique par sa composition à l'acide formique C^2HO^3; seulement le chlore remplace l'oxygène. C'est à cause de cela qu'on a donné à ce composé le nom de *chloroforme;* il peut s'unir aux alcalis.

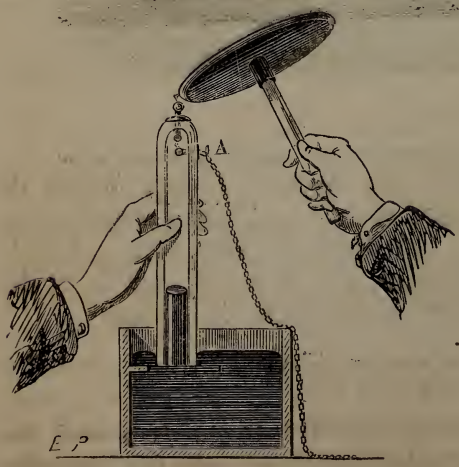

Fig. 112.

407. **Composition de l'hydrogène protocarboné.** — On fait l'analyse de l'hydrogène protocarboné en introduisant sous un eudiomètre, sur la cuve à mercure (fig. 112), 100 volumes de ce gaz avec

300 d'oxygène, c'est-à-dire un excès d'oxygène. Lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique, le volume se réduit à 200, il se forme de l'acide carbonique et de l'eau. On introduit alors sous l'éprouvette un fragment de potasse humectée, afin d'absorber l'acide carbonique; le volume diminue de moitié; on constate ensuite qu'il reste 100 parties d'oxygène qu'on peut absorber par un bâton de phosphore. Or, les 100 parties d'acide carbonique contiennent 50 de vapeur de carbone et 100 d'oxygène; donc 100 d'oxygène ont disparu en formant de l'eau avec l'hydrogène de l'hydrogène protocarboné; mais dans l'eau, pour 100 d'oxygène il entre 200 d'hydrogène, par conséquent, les 100 volumes d'hydrogène protocarboné sont formés de 200 d'hydrogène et de 50 de vapeur de carbone.

On pourrait vérifier cette composition à l'aide des densités.

408. **Usages de l'hydrogène protocarboné.** — L'hydrogène protocarboné n'a pas d'usage à l'état de pureté. Cependant, dans les pays où il sort abondamment du sol, on l'utilise soit pour le chauffage domestique, soit pour la cuisson de la chaux et des poteries. Il forme à lui seul plus de la moitié du gaz de l'éclairage. Dans les laboratoires, on le considère comme la source d'une foule de carbures d'hydrogène d'un grand intérêt au point de vue scientifique.

ACÉTYLÈNE ($C^4H^2 = 26$)

409. **Historique.** — L'acétylène est un gaz découvert par M. Berthelot.

410. **Préparation.** — On l'obtient en faisant arriver un courant d'hydrogène sur du charbon enflammé par un courant voltaïque dans l'œuf électrique, puis on fait passer ce gaz dans un flacon contenant une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal. Ce corps absorbe l'acétylène, il se fait de l'acétylure de cuivre qu'il suffit d'attaquer par un acide pour faire dégager le gaz.

On retire aussi l'acétylène du gaz de l'éclairage. Pour cela, on fait arriver ce gaz dans une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal; il se fait un précipité violet rouge qui, lavé et chauffé ensuite avec de l'acide chlorhydrique dans une cornue, laisse dégager le gaz et reproduit le protochlorure de cuivre. Quand on prépare l'acétylène par l'arc voltaïque, il faut employer un charbon pur, c'est-à-dire un charbon qu'on a chauffé à

l'avance dans un tube, en faisant passer dessus un courant de chlore.

411. **Usages de l'acétylène.** — L'acétylène n'a d'importance qu'au point de vue scientifique. Ce gaz forme des acétylures dans lesquels on remplace l'hydrogène par un métal; il fait partie du gaz de l'éclairage. M. Berthelot, à l'aide de ce gaz, a pu produire un grand nombre de composés très-remarquables.

HYDROGÈNE BICARBONÉ ($C^2H^4 = 28$)

412. **Historique.** — L'hydrogène bicarboné, qu'on appelle *gaz oléfiant,* parce qu'il forme l'huile des Hollandais, a reçu le nom d'*éthylène*, dans la nomenclature des chimistes modernes, du radical *éthyl*, qui rappelle l'origine de l'éther.

413. **Préparation.** — On obtient ce gaz en chauffant dans un ballon ou dans un matras 1 partie d'alcool avec 6 à 7 parties d'acide sulfurique concentré (fig. 113).

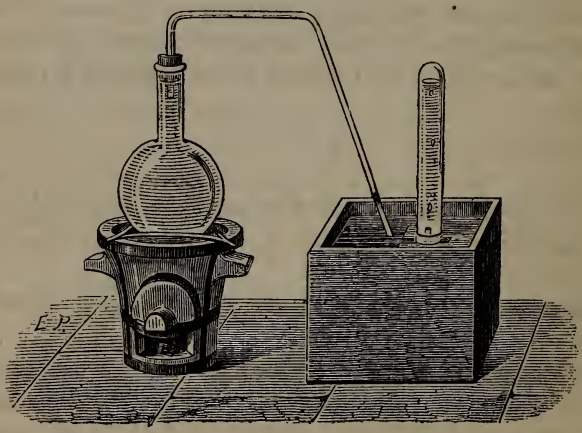

Fig. 113.

On recueille le gaz sur la cuve à eau. Pour l'avoir pur, il est bon de faire passer le gaz dans trois flacons laveurs; les deux premiers, contenant une dissolution de potasse caustique, absorbent l'acide carbonique et l'acide sulfureux qui peuvent se former dans la réaction; le troisième, renfermant de l'acide sulfurique concentré, retient l'éther et l'eau qui se produisent toujours dans cette préparation. Ici nous n'avons pas ajouté de flacon laveur.

A cause du boursouflement qui a lieu au milieu de la réaction, on doit toujours prendre un ballon ou un matras d'une capacité

triple de la quantité de liquide sur laquelle on opère. Voici comment on peut interpréter la décomposition : l'alcool, qui a pour formule $C^4H^6O^2$, peut être regardé comme un composé d'hydrogène bicarboné et d'eau. A une température de 160° environ, sous l'influence de l'acide sulfurique, il se dédouble en hydrogène bicarboné et en eau, l'eau reste avec l'acide sulfurique, et le gaz se dégage :

$$C^4H^6O^2+SO^3,HO=C^4H^4+SO^3,3HO.$$

Au commencement de l'opération, il se produit un peu d'éther et d'eau. C'est à cause de cela qu'on sent l'odeur d'éther quand on prépare l'hydrogène bicarboné. L'alcool, en effet, peut être considéré comme composé d'éther et d'eau ; sous l'influence de l'acide sulfurique, à une température de 140°, il se forme de l'éther et de l'eau :

$$C^4H^6O^2+SO^3,HO=C^4H^5O+SO^3,2HO.$$

A la température ordinaire, quand on mêle de l'alcool avec l'acide sulfurique, il se produit aussi de l'*acide sulfovinique*, qui se décompose ensuite par la chaleur. L'opération est terminée lorsque le mélange commence à se carboniser; si on poussait plus loin la décomposition, l'acide sulfurique abandonnerait de son oxygène, il se ferait de l'acide sulfureux, l'oxygène se porterait sur le carbone et engendrerait de l'acide carbonique. A cause de ces décompositions, il faut toujours faire passer le gaz dans un ou plusieurs flacons laveurs.

414. **Propriétés physiques de l'hydrogène bicarboné.** — L'hydrogène bicarboné est un gaz incolore, d'une odeur légèrement empyreumatique; il a pour densité 0,978. On est parvenu à le liquéfier en employant simultanément une forte pression et un froid produit par un mélange d'acide carbonique et d'éther. Ce gaz est peu soluble dans l'eau, c'est pourquoi on le recueille sur ce liquide; mais il est assez soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les carbures liquides. Il est absorbable par le chlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ainsi que dans le brome. Par l'ébullition on le sépare de ces absorbants.

415. **Propriétés chimiques de l'hydrogène bicarboné.** — L'hydrogène bicarboné est neutre aux réactifs colorés; cependant, en contact avec les acides forts, il joue le rôle d'une base et forme des composés neutres. Il brûle à l'air avec une flamme brillante, peu fuligineuse, donnant lieu à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau. La chaleur ou une série d'étincelles élec-

triques le décompose en carbone et en hydrogène protocarboné. Ainsi, quand on fait passer un courant d'hydrogène bicarboné dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit un dépôt de charbon sur les parois du tube.

Mêlé à trois volumes d'oxygène, il détone violemment lorsqu'on approche une bougie enflammée du mélange. On fait cette expérience dans un flacon qu'on entoure d'un linge fortement serré avant d'enflammer le gaz.

416. **Action du chlore.** — Le chlore se combine en différentes proportions avec l'hydrogène bicarboné. Lorsqu'on fait passer sous une éprouvette 1 volume d'hydrogène bicarboné et 2 volumes de chlore, si l'on retourne l'éprouvette et qu'on enflamme le gaz, il brûle avec un dépôt de charbon très-abondant et en même temps il se produit de l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4+4Cl=4C+4HCl.$$

Lorsqu'on fait arriver, à la température ordinaire, sur la cuve à eau, sous une éprouvette, 1 volume égal de chlore et d'hydrogène bicarboné, à la lumière diffuse, la combinaison s'effectue lentement ; mais à la lumière solaire, elle se fait rapidement. On obtient, dans ces conditions, un liquide huileux et éthéré qui tombe sur l'eau sous forme de gouttelettes connues sous le nom d'*huile des Hollandais,* parce qu'on en doit la découverte à quatre chimistes hollandais. C'est aussi à cause de cette propriété qu'on a donné à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant* :

$$C^4H^4+Cl^2=C^4H^4Cl^2.$$

C^4H^4 représente 4 volumes, et Cl^2 4 volumes.

417. **Action de substitution.** — Lorsqu'on agite une dissolution alcoolique de potasse dans un flacon contenant 2 parties d'hydrogène bicarboné ou éthylène, avec 1 partie de chlore, on produit de l'*éthylène monochloré* C^4H^3Cl et de l'hydrogène ; si l'on a mis 4 volumes d'éthylène et 4 volumes de chlore, il se forme du chlorure de potassium, de l'eau et de l'*éthylène bichloré* $C^4H^2Cl^2$. Sous l'influence de la liqueur alcaline, l'éthylène pourrait encore absorber 2 équivalents de chlore ; par suite, l'hydrogène tout entier serait remplacé par le chlore, de sorte qu'on aurait de l'*éthylène quadrichloré* C^4Cl^4, qui n'est rien autre chose que du chlorure de carbone. Le composé peut encore absorber 2 équivalents de chlore et produire le sesquichlorure de carbone C^2Cl^3 :

$$C^4Cl^4+Cl^2=C^4Cl^6=2C^2Cl^3.$$

L'éthylène se combine avec le brome et forme de l'éthylène bromé, comme il a formé de l'éthylène chloré.

Cette loi de substitution reçoit de grandes applications dans la chimie organique.

418. **Action de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique, en réagissant sur le gaz oléfiant, peut produire de l'alcool:

$$C^4H^4+2(SO^3,HO)=C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6=C^4H^6O^2,S^2O^6.$$

Le corps $C^4H^6O^2,S^2O^6$ est l'*acide éthyl-sulfurique;* lorsqu'on le mêle avec beaucoup d'eau, la combinaison éthérée se sépare, on obtient de l'alcool. Voici comment se fait l'expérience : sur la cuve à mercure on introduit sous un flacon de l'acide sulfurique concentré, à l'aide d'une pipette, puis on y fait passer du gaz éthylène. Pendant trois quarts d'heure environ on agite le mélange, le gaz est alors absorbé complétement par l'acide sulfurique. Il suffit de distiller le liquide dans une cornue, après y avoir ajouté beaucoup d'eau ; l'alcool entrant en ébullition à 78° environ, distille avec un peu d'eau, on recommence plusieurs fois la distillation pour avoir de l'alcool plus pur. Il serait facile d'isoler l'alcool au moyen du carbonate de potasse cristallisé. Le carbonate de potasse pur se dissout dans l'eau et laisse l'alcool qui surnage.

419. **Composition de l'hydrogène bicarboné.** — On regarde l'hydrogène bicarboné C^4H^4 comme un radical diatomique, c'est-à-dire équivalent en fonction à deux atomes d'hydrogène.

Pour analyser l'hydrogène bicarboné on introduit sous l'eudiomètre, sur la cuve à mercure, 100 volumes d'hydrogène bicarboné et 400 volumes d'oxygène. Il est nécessaire de mettre un excès d'oxygène pour éviter la rupture du flacon. Après le passage de l'étincelle électrique, on obtient un résidu de 300 volumes. On introduit alors sous l'éprouvette un fragment de potasse caustique qui absorbe 200 volumes d'acide carbonique, et le gaz restant est de l'oxygène. Or 200 volumes d'acide carbonique sont composés de 100 volumes de vapeur de carbone et de 200 d'oxygène; donc 100 volumes d'oxygène ont été absorbés par 200 volumes d'hydrogène pour former de l'eau. Le gaz hydrogène bicarboné ou éthylène est donc formé de 200 volumes d'hydrogène et de 100 volumes de vapeur de carbone.

On arrive au même résultat à l'aide des densités : en effet, la densité de l'hydrogène bicarboné est sensiblement égale à la somme des densités des deux gaz combinés.

420. **Usages de l'hydrogène bicarboné.** — Le gaz hydro-

gène bicarboné n'a pas d'usage à l'état de pureté; mais il entre, dans la proportion de 2 à 8 pour cent, dans le gaz de l'éclairage. On avait cru pouvoir faire de l'alcool industriellement en traitant le gaz de l'éclairage par l'acide sulfurique. Mais le gaz de l'éclairage est impropre à cette préparation, parce qu'il renferme peu de gaz oléfiant. Pour faire 1 mètre cube d'alcool, il faudrait près de 50,000 mètres cubes de gaz d'éclairage. Il y a aussi une autre difficulté : le gaz de l'éclairage contient une foule de gaz étrangers qui réagissent sur l'acide sulfurique et le colorent en noir; il faudrait en outre agiter le mélange très-longtemps, ce qui est encore une cause d'insuccès. Il ne serait possible de faire de l'alcool qu'en trouvant une source naturelle ou artificielle de gaz oléfiant à bon compte. Au reste, les sources naturelles de l'alcool sont assez nombreuses sans recourir à ce procédé.

DÉFINITIONS DES CORPS ISOMÈRES

Les carbures d'hydrogène donnant lieu à une foule de composés qui présentent tantôt la même composition avec des propriétés différentes, et tantôt des compositions différentes tout en conservant le même volume, il est nécessaire de définir ces caractères.

421. **Corps isomères.** — On appelle *corps isomères* des composés qui ont même composition moléculaire ou le même poids atomique avec des propriétés physiques différentes. La chimie minérale renferme beaucoup de corps isomères, mais la chimie organique en contient plus encore. Ainsi, l'acide sulfurique anhydre et l'acide sulfurique hydraté sont dits *isomères*.

L'essence de citron $C^{10}H^{8}$ est isomère de l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, de l'essence de bergamotte $C^{20}H^{16}$.

422. **Corps métamères.** — On a donné le nom de *métamère* à un genre de composés dans lequel le groupement des molécules change. Ainsi, le sulfite de bioxyde de manganèse ou sulfate de protoxyde de manganèse est un corps dit métamère : ce que l'acide a en moins, l'oxyde l'a en plus et réciproquement.

423. **Polymérie.** — On dit que des corps sont *polymères* lorsque, composées des mêmes éléments, les molécules se condensent de manière à occuper toujours le même volume :

Ainsi le corps $C^{2}H^{2}$ représente 4 volumes.
$C^{4}H^{4}$ — 4 volumes.
$C^{6}H^{6}$ — 4 volumes.

On a ainsi une série résultant de la condensation d'un certain

nombre de molécules. Comme exemple de polymérie, on peut citer le caoutchouc, le soufre.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

424. **But de l'éclairage.** — Le but qu'on se propose en éclairant un appartement, une cité avec un gaz quelconque, c'est d'obtenir une lumière brillante à bon marché. La clarté de la flamme dans le gaz de l'éclairage ordinaire est due au charbon. Pour le démontrer, on peut faire l'expérience suivante :

On prépare de l'hydrogène dans un flacon A et on fait passer le gaz dans deux flacons laveurs (fig. 114). Dans le premier B on met un peu d'eau et dans le second C un peu de benzine. Lorsqu'on a fait fonctionner l'appareil pendant un certain temps, de manière à chasser l'air des flacons, on enflamme l'hydrogène en D et en E et on constate que la flamme E est beaucoup plus éclairante parce que le gaz a passé dans la benzine.

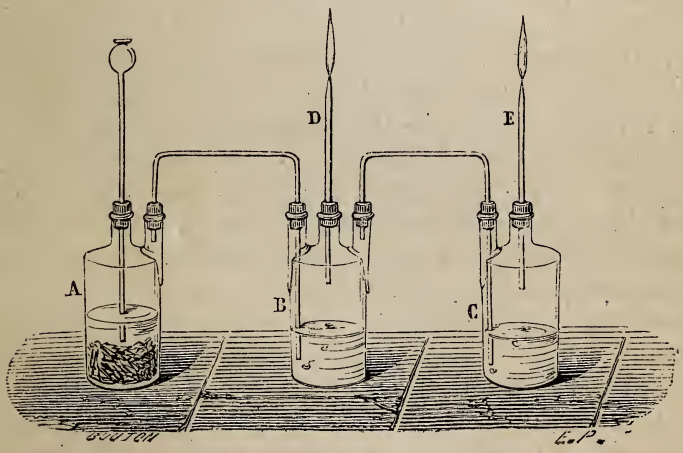

Fig. 114.

Cette expérience démontre que le gaz hydrogène pur ne peut pas servir pour l'éclairage, parce qu'il ne contient pas de particules charbonneuses qui, par leur incandescence, donnent de l'éclat à la flamme.

425. **Substances propres à la production du gaz de l'éclairage.** — Toutes les substances grasses, résineuses ou bitumineuses que l'on rencontre dans la nature ou dans les arts pour-

raient servir à la production du gaz de l'éclairage; mais, par économie, on est obligé d'en limiter le nombre.

La *houille* ou charbon de terre est la substance la plus recherchée pour la production du gaz, parce que, distillée, elle donne du gaz et un résidu appelé *coke*, qui représente la moitié de sa valeur.

Le *boghead*, qui est un schiste bitumineux, est encore plus riche en gaz éclairant que la houille. Quand on chauffe dans un tube de verre des fragments de ce charbon, si l'on enflamme le gaz qui en sort après l'avoir fait passer dans un flacon laveur, on constate qu'il brûle avec une flamme bitumineuse et fuligineuse. Ce gaz contient même tant de charbon qu'une partie échappe toujours à la combustion.

Le résidu qu'on obtient est une argile charbonnée qui a été essayée comme engrais et comme désinfectant. Le boghead fournit quatre fois plus de gaz éclairant que la houille, mais il coûte plus cher. Cependant, comme dans le même temps on distille quatre fois plus de boghead que de houille, il s'ensuit qu'il ne coûte pas beaucoup plus que la houille.

En effet, tandis qu'il faut chauffer la houille pendant trois et quatre heures pour la distiller, il ne faut que trois quarts d'heure pour obtenir du gaz avec le boghead. C'est à cause de cela qu'on emploie du boghead lorsqu'on a besoin d'une certaine quantité de gaz en plus dans un temps limité.

Dans plusieurs pays on fait usage d'un *lignite* qui contient moins de sulfures que le boghead. En mélangeant le résidu avec de la houille, on produit, outre le gaz, un coke très-estimé.

Quand la houille manque ou est peu abondante, comme en Allemagne, en Russie, on utilise les bois résineux, qui, par la distillation, donnent un gaz très-éclairant.

En Amérique et dans d'autres contrées, on trouve aujourd'hui en abondance une huile minérale appelée *pétrole*, qui coule comme des ruisseaux, surtout dans la Pensylvanie et au Canada. Il suffit de creuser la terre dans certains endroits pour découvrir des sources de ce liquide. En distillant la matière, on obtient un gaz très-éclairant. Depuis plusieurs années cette huile est employée comme huile à brûler, lorsqu'elle a été rectifiée, sous les noms de *pétroléine*, de *naphte*, de *luciline*, etc.

Comme huile, cette substance présente de graves inconvénients, parce qu'elle contient des produits volatils très-inflammables.

En effet, quand on distille du pétrole, on constate qu'il se dégage des corps de différente densité, depuis la température — 25° jusqu'à celle de + 200°. A 15°, les substances volatiles qui apparaissent sont très-dangereuses à cause de leur facilité à s'enflammer. C'est

pour cela qu'on recommande de les éliminer avant la distillation, en mêlant le liquide soit avec du carbonate de soude, soit avec de l'acide sulfurique et en agitant suffisamment le mélange. Lorsqu'on n'enlève pas les carbures volatils, on peut enflammer l'air d'un appartement et donner lieu à de graves accidents.

On reconnaît qu'une huile de pétrole contient des gaz inflammables à la température ordinaire, en approchant une allumette enflammée d'une soucoupe pleine de ce liquide ; si les gaz ont été chassés, la combustion a lieu difficilement ; dans le cas contraire, l'huile prend feu aussitôt.

426. **Historique du gaz de l'éclairage.** — La découverte du gaz de l'éclairage est due à Philippe Lebon, ingénieur français. C'est lui qui annonça le premier, en 1786, qu'en distillant des bois résineux ou de la houille, on obtenait un gaz combustible très-éclairant. Il avait indiqué en même temps que, par la distillation, on pourrait se procurer du charbon de bois ou du charbon de terre épuré. Lebon avait même pensé à transporter le gaz ; il avait donc compris tout le parti qu'on pouvait tirer de cette découverte. Malheureusement, cet inventeur, qui avait fait des expériences avec un appareil nommé *thermo-lampe*, dans le but de donner à la fois de la chaleur et de la lumière, se trompa en prétendant que chacun pourrait faire son gaz, principalement pour les besoins des ateliers. Il essaya d'éclairer des fabriques : de 1785 à 1800, Paris fut témoin de ses expériences. Dans le même temps, en Angleterre, un nommé Murdock répéta les essais ; en 1802, il éclaira au gaz l'établissement de Watt et de Bolton.

La même année, M. de Chabrol, préfet de la Seine, fit construire, à l'hôpital Saint-Louis, une usine à gaz, sous les inspirations de Cagnard-Latour. En 1820, Pauwel obtint l'autorisation de construire une usine rue d'Enfer et d'éclairer le Luxembourg et l'Odéon. A partir de cette époque, l'éclairage au gaz fit des progrès si rapides qu'aujourd'hui on pourrait presque dire qu'il est à la limite du possible.

427. **Préparation du gaz de l'éclairage.** — Pour obtenir le gaz, on chauffe de la houille dans des cornues de grès AA', BB', de forme cylindrique (fig. 115). Le foyer se trouve placé au centre des cornues, à l'effet de les envelopper par la flamme. Lorsque la température est suffisamment élevée, le gaz se dégage et va se rendre, par un tube C partant de la partie antérieure de chaque cornue, dans un long cylindre D appelé *barillet*. Pour éviter toute explosion, ce cylindre est toujours à moitié rempli d'eau, le gaz s'y lave et laisse déposer les produits les plus facilement condensables. De là le gaz passe par le tube EE et se rend, à travers une

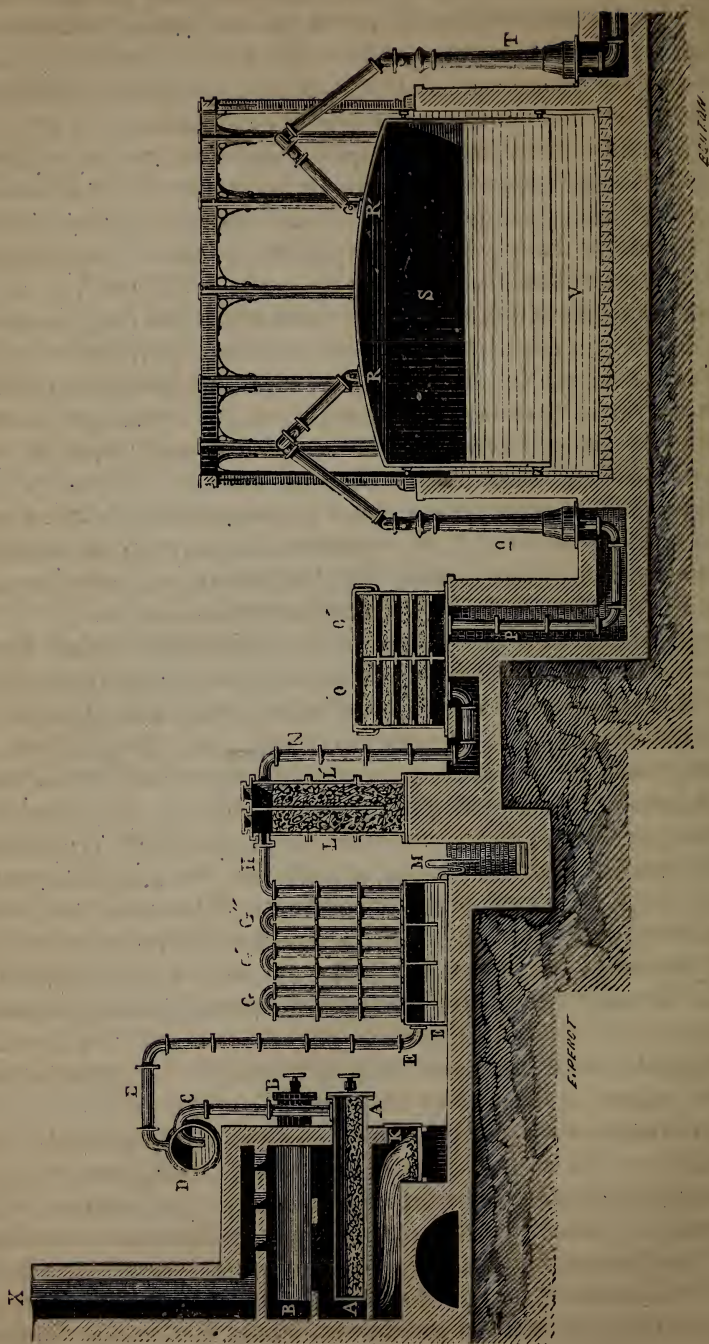

Fig. 115. — Fabrication du gaz de l'éclairage.

série de tubes en U, G, G', G'', afin d'y subir une *épuration physique* et une *épuration chimique* avant de se rendre dans le *gazomètre* S.

1° *Epuration physique.* — L'épuration physique a lieu dans un appareil réfrigérant consistant en une série de tubes en U renversés analogues à des tuyaux d'orgue, mais à double enveloppe. Le gaz, en passant de G en G', G'', abandonne sa vapeur d'eau qui se condense, ainsi que les goudrons et une grande partie des sels ammoniacaux. Toutes ces matières tombent, par l'extrémité inférieure de ces tubes, dans une caisse FM ou fosse qui sert de récipient. De ces tuyaux, le gaz se rend dans une colonne de tôle cylindrique LL', séparée en deux compartiments et remplie de coke. Il arrive par la partie supérieure H de l'un des compartiments, abandonne, en traversant les interstices du coke, les produits condensables qui coulent dans le réservoir; puis, passant par le tube N, il traverse l'épurateur chimique OO'.

Dans les usines récentes, le gaz, en passant dans la colonne en tôle LL', est lavé par un jet de vapeur d'eau sous une pression de 4 à 5 atmosphères. En se condensant, cette eau entraîne une nouvelle quantité de goudron et de sels ammoniacaux.

2° *Epuration chimique.* L'épuration chimique a pour but de débarrasser le gaz particulièrement de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique et des sels ammoniacaux qui ont échappé à la condensation. Pour cela, on fait arriver le gaz par la colonne N, dans une caisse de tôle O O' munie de claies en bois et même en lattes de fer sur lesquelles on dépose de la chaux et du sesquioxyde de fer; le gaz, en traversant ces couches, se dépouille de son acide sulfhydrique, qui est décomposé par la chaux et le sesquioxyde de fer, il se forme de l'eau, du sulfure de calcium, très-peu de sulfure de fer et un dépôt de soufre assez considérable qu'on peut utiliser. L'acide carbonique s'unit à la chaux. Le gaz ainsi épuré se rend dans une grande cloche en tôle S, appelée *gazomètre*, par un tube Q à articulation, communiquant avec la partie supérieure R de la cloche; de là il passe par l'autre tube R'T à articulation, dans les divers tuyaux de distribution.

428. **Actions des épurateurs.** — Autrefois on employait, pour épurer le gaz, la chaux hydratée; on absorbait par cet alcali l'acide carbonique, le carbonate d'ammoniaque, l'acide sulfhydrique; mais le pouvoir absorbant de la chaux ne dure pas longtemps; dès qu'on enlevait le produit il se répandait une odeur infecte. Aujourd'hui on ajoute à la chaux du sesquioxyde de fer obtenu en décomposant le sulfate de fer par la chaux, on enlève mieux de cette manière l'acide sulfhydrique.

Pour régénérer ce sesquioxyde de fer, on l'expose à l'air pendant 48 heures environ, on ne perd qu'un centième de ce corps après chaque opération. Cependant l'épuration n'est pas encore complète, il y a des gaz qu'on ne peut pas éliminer par ces absorbants. En effet, on emploie aujourd'hui des cornues de terre qu'on porte à une température qui dépasse quelquefois 1200°, par suite on produit, à la fin de l'opération, un peu d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui, échappant à tous les absorbants, diminuent un peu le pouvoir éclairant du gaz.

Pour reconnaître la présence de l'hydrogène sulfuré, il suffit de plonger dans le courant de gaz, pendant un quart d'heure, un papier humide imbibé d'acétate de plomb; si le gaz en contient, le papier devient noir.

429. **Gazomètre.** — Le gazomètre S est une cloche de tôle d'une capacité très-grande, qui plonge dans une cuve V en maçonnerie, à peu près pleine d'eau, comme une cloche plonge sur la cuve à eau. Lorsqu'on construit la cuve, on a soin de placer derrière les briques une espèce de courroie en terre glaise, de manière à empêcher les filtrations des eaux. Autrefois on faisait arriver le gaz par des tuyaux qui se relevaient au milieu du gazomètre, de sorte que le gaz abandonnait à l'eau toutes les impuretés qu'il pouvait encore contenir ; mais aujourd'hui, en dirigeant le gaz à l'aide de tubes articulés dans la partie supérieure de la cloche, on empêche le gaz d'avoir un contact aussi grand avec l'eau, et par suite on évite les inconvénients des infiltrations d'eau infecte.

430. **Produit de la distillation.** — On peut diviser les produits de la distillation de la houille en trois parties : *produits solides, produits liquides, produits gazeux.*

1° *Produits solides.* Parmi les produits solides, outre le coke, qui est le principal résidu, on retire la naphtaline, la paranaphtaline, la paraffine, le chrysène, le pyrène, etc.

2° *Produits liquides.* Les produits liquides sont de trois sortes : les uns sont acides, comme les acides acétique, butyrique, phénique, crésylique, brunolique, rosolique, etc. ; les autres sont neutres, comme l'eau, l'essence de goudron, la benzine, le toluène, le cumène, le cymène, le propyle, le butyle, l'amyle, le caproyle, etc. ; enfin un certain nombre sont basiques, comme l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline, la toluidine, la cumidine, la quinoléine, la picoline, la lutiline, le pyrrhol.

3° *Produits gazeux.* Les produits gazeux sont l'hydrogène, l'hydrogène protocarboné, l'hydrogène bicarboné, l'acétylène, une foule de carbures plus ou moins complexes, l'oxyde de carbone,

le sulfure de carbone, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'acide cyanhydrique, etc.

431. **Rendement des goudrons.** — Tous les goudrons de houille ne donnent pas le même rendement. Le tableau suivant, établi sur 100 kilog. de matières, en fournit la preuve.

TABLEAU COMPARATIF DE QUELQUES GOUDRONS

	Benzine	Phénol	Carbures neutres	Naphtaline	Brai
	—	—	—	—	—
Boghead.	12	3	30	0	14
Charbon du Creusot. . . .	9	14	40	15	22
Newcastle.	2	5	12	58	23
Staffordshire.	5	9	35	22	29

Les produits qu'on retire ne sont pas obtenus immédiatement par la distillation de la houille. Quand on chauffe de la houille à vase clos, on obtient d'abord du gaz, des goudrons et du coke. On reprend séparément la matière goudronneuse pour la distiller conformément aux besoins.

432. **Usages des produits de la houille.** — Le gaz qu'on extrait de la houille sert aujourd'hui non-seulement pour l'éclairage, mais même pour le chauffage de certains appareils de laboratoire. On l'emploie pour le chalumeau à gaz qui joue un si grand rôle actuellement dans la soudure et la fusion de certains métaux. Quelques moteurs sont mus à l'aide du gaz de l'éclairage.

Les autres produits que donne la distillation de la houille n'offrent pas un moins grand intérêt. Ainsi, l'huile de goudron ou la benzine sert comme dissolvant pour le dégraissage et la peinture; la nitrobenzine (combinaison de benzine et d'acide azotique) est employée, sous le nom d'*essence de mirbane,* comme parfum; elle entre surtout dans la préparation de l'aniline, avec laquelle on fabrique toutes les couleurs que l'industrie exploite aujourd'hui. L'acide phénique, qu'on emploie déjà en médecine, sert à la préparation de la couleur jaune nommée acide picrique; avec la paraffine on fait des bougies; enfin, avec le brai on fabrique des agglomérés qui sont consommés actuellement dans tous les chemins de fer comme combustible, et on prépare ces matières qui servent à la construction des trottoirs. On avait proposé de remplacer le gaz de l'éclairage par de l'air rendu inflammable. Le procédé consistait à faire passer de l'air à travers une éponge

imbibée d'huile de houille, d'huile de pétrole ou de toute autre, et à enflammer le gaz à sa sortie. A Saint-Pétersbourg, un essai a eu lieu, mais il présenta peu d'économie à cause de l'inconstance dans la densité des carbures d'hydrogène.

FLAMME

433. **Flamme.** — Une flamme est un gaz porté à une température suffisante pour le rendre lumineux. L'éclat d'une flamme dépend de la combustion des matières et de la température à laquelle elles sont portées.

434. **Corps lumineux.** — Lorsqu'une combinaison a lieu, il se fait toujours un dégagement de chaleur plus ou moins sensible. Cette chaleur peut s'élever assez pour produire de la lumière. Les corps qui deviennent ainsi lumineux sont dits *lumineux par ignition* ou par suite de la température. Un corps peut aussi être lumineux par *emprunt*. Les corps solides sont très-aptes à devenir ainsi lumineux quand on les chauffe. Ainsi, quand on coule de la fonte, quand on porte à une haute température de l'or, de l'argent, ils deviennent lumineux par emprunt. En effet, ces corps peuvent entrer en vapeur avant d'être lumineux ; si donc on les emprisonne au milieu de leur vapeur, ils deviennent lumineux.

Lorsqu'on chauffe un tube de porcelaine rempli de fragments de verre, si l'on fait passer à l'intérieur un courant d'air, en sortant il ne paraîtra pas lumineux ; mais si l'on jette sur le courant un peu d'amiante, par exemple, il devient lumineux. En réalité, c'est la flamme qui est lumineuse, l'air qui l'entoure ne l'est pas.

Quand un solide est lumineux, il l'est dans toute sa masse, tandis qu'un gaz ne l'est qu'à l'extérieur. Pour le prouver, on coupe la flamme d'une chandelle à l'aide d'une toile métallique; si l'air n'est pas agité, on aperçoit un cercle lumineux, le reste paraît obscur, la flamme semble creuse.

435. **Forme d'une flamme.** — Une flamme a la forme conique; en effet, on peut considérer une flamme comme une bulle de gaz sphérique, qui devient elliptique par ascension. Or, si l'on regarde une sphère comme un composé de zones, le gaz ne brûlera qu'à la surface. Mais dès qu'une zone brûlera, le diamètre changera ; la dilatation l'augmentera, il ira en grandissant jusqu'à une certaine limite, puis la flamme diminuant, le diamètre des zones diminuera également. Le gaz prend la forme de deux cônes contigus par les bases. La longueur du cône dépend de la vitesse du gaz.

Lorsque la flamme a un mouvement ascendant lent, elle est rétrécie. Si l'on empêche, en effet, l'accès de l'air, la flamme s'allonge; mais dès que l'air arrive suffisamment, elle se raccourcit. On démontre ce fait à l'aide d'une lampe modérateur ou autre dont on abaisse à volonté le verre.

436. **Analyse d'une flamme.** — Dans une flamme il faut toujours distinguer la partie lumineuse et les corps solides qui se trouvent à l'intérieur. Lorsqu'on examine une flamme, on la voit généralement formée de deux couches inégalement lumineuses et d'une partie obscure. Ainsi, la flamme du cyanogène se compose d'une couche rosée et d'une couche bleue, ce qui démontre l'intensité inégale des couches lumineuses.

La flamme de l'hydrogène est peu lumineuse par elle-même, mais dès qu'on met à l'intérieur un fil de platine ou un corps solide tel que la chaux, la flamme devient éclairante par la lumière du platine ou du corps étranger qu'on y a introduit. Si l'hydrogène était à bon marché, on obtiendrait certainement un éclairage convenable en faisant arriver ce gaz dans un bec muni d'une couronne en platine.

Lorsqu'on brûle du phosphore, on obtient une lumière vive, mais cela tient non au phosphore gazeux qui ne produit pas de lumière, mais à la présence de l'acide phosphorique solide.

Le soufre brûle avec une flamme peu éclairante, parce qu'il devient gazeux et que l'acide sulfureux qui en est le produit, est également gazeux.

Si l'on examine une bougie, on voit qu'elle est composée d'une matière grasse ayant à son centre une mèche. Lorsqu'on enflamme cette mèche, la matière grasse qui l'entoure fond et monte par un effet de capillarité. A l'extrémité de la mèche, par la partie noire A (fig. 116), s'échappent les gaz combustibles qui ne brûlent pas faute d'une quantité suffisante d'oxygène. En B, la combustion commence, l'hydrogène brûle et porte à l'incandescence le charbon de la mèche. A l'extérieur, en C, au contact de l'oxygène de l'air, la combustion est complète ; il s'y développe plus de chaleur que dans la couche intermédiaire. A la partie inférieure la flamme est bleue, il s'y forme de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné, qui peuvent se produire sous l'influence d'une température peu élevée.

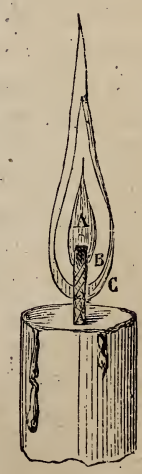

Fig. 116.

Toutes ces parties de la flamme sont utilisées dans l'analyse chimique.

437. **Eclat d'une flamme.** — On peut obtenir à volonté une flamme peu éclairante, une flamme éclairante ou même une flamme fuligineuse, selon les besoins, d'après les matières plus ou moins riches en carbone que l'on emploie. Ainsi, quand on enflamme de l'alcool, qui n'est pas suffisamment pourvu de charbon, on a une flamme peu éclairante; avec l'éther, au contraire, qui est déjà plus riche en charbon, on a une flamme plus éclairante. L'essence de térébenthine, la benzine, l'huile de pétrole, qui contiennent encore plus de charbon, donnent même une flamme jaunâtre, fuligineuse. Le mélange d'alcool et d'essence de térébenthine produit une flamme très-éclairante.

438. **Effets des toiles métalliques.** — Lorsqu'on place sur une flamme une toile métallique, on ralentit cette flamme parce que la chaleur du gaz sert à chauffer la toile métallique qui est un corps bon conducteur. On pourrait même rallumer le gaz qui s'échappe par-dessus la toile; on obtiendrait ainsi deux flammes séparées par une toile.

C'est sir Humphry Davy qui le premier fit des essais sur les toiles métalliques. Il avait été chargé de rechercher les causes des explosions dans les mines de houilles. Pour étudier les effets du gaz, il en introduisit dans une vessie qu'il arma d'un ajutage. Bientôt il s'aperçut qu'en enflammant le gaz sans précaution, il obtenait une flamme qui rétrogradait et qui donnait lieu à des explosions lorsqu'elle était entièrement rentrée dans la vessie. C'est alors que, faisant usage d'un ajutage plus étroit, il reconnut que la masse de l'ajutage jouait un rôle dans l'arrêt de la flamme.

A l'ajutage de verre il substitua un ajutage métallique, et il constata que l'inflammation du gaz était d'autant plus retardée que la matière du tube était plus conductrice. C'est à la suite de ces expériences qu'il eut l'idée d'entourer la flamme des lampes des mineurs d'une toile métallique.

439. **Lampes de sûreté.** — La lampe de sûreté de H. Davy, destinée aux mineurs, se compose d'une lampe ordinaire dont la flamme est entourée par un grillage métallique à mailles très-serrées. Le gaz qui pénètre à travers les mailles ne peut enflammer le gaz extérieur parce qu'il est suffisamment refroidi au contact de la toile métallique.

On a essayé de rendre la flamme éclairante en introduisant dans l'intérieur, autour de la mèche, un fil de platine qui peut rester incandescent lorsque la lampe s'éteint par accident. M. Combes a remplacé le grillage par un tube de verre surmonté d'une cheminée en cuivre garnie d'une toile métallique. Cette lampe suffi-

rait aux mineurs, s'ils n'avaient l'imprudence d'ôter la partie supérieure de la lampe pour être mieux éclairés ou pour satisfaire la passion de fumer.

Dans les laboratoires, on démontre que le platine peut rester incandescent par l'effet du gaz, de la manière suivante : on suspend dans un verre contenant un peu d'éther un fil de platine tourné en spirale, après l'avoir chauffé au rouge; le platine reste incandescent tant qu'il y a de la vapeur d'éther dans le verre. On fait en sorte que la partie liquide ne touche pas le fil métallique, autrement l'éther s'enflammerait.

440. **Coloration des flammes.** — Lorsqu'on brûle de l'hydrogène, on obtient une flamme très-faible ; mais si l'on introduit dans cette flamme diverses matières, la flamme se colore.

Lorsqu'on ajoute un peu de chlorure de sodium ou tout autre sel de soude, la flamme de l'hydrogène se colore en jaune; il en faut même très-peu pour produire cet effet, la poussière des doigts suffit.

La potasse introduite dans la flamme lui donne une couleur violacée; un sel ammoniac, quand il est pur, produit la même coloration. La chaux engendre une flamme rouge et verte. La baryte donne aussi une flamme d'un vert jaunâtre. La strontiane produit une flamme d'un beau rouge, qui devient verte s'il y a de la baryte. La lithine donne à la flamme une teinte rouge plus saillante. L'acide borique lui communique une couleur d'un vert plus pur. Le chlorure de cuivre fournit également une flamme d'un vert bleu.

441. **Usages de la coloration de la flamme.** — On a tiré parti de ces colorations dans l'analyse au chalumeau pour reconnaître les métaux par la couleur qu'ils communiquent à la flamme de l'hydrogène. Cependant, des difficultés restaient à surmonter. Comment, en effet, distinguer le rouge provenant de la strontiane, du rouge appartenant à la lithine ou à la chaux? En supposant ces substances mélangées ensemble, on obtient des colorations moyennes qui ne donnent plus de résultats certains. Dans ces dernières années, MM. Kirchhoff et Bunsen ont perfectionné la méthode de telle manière qu'aujourd'hui on peut non-seulement confirmer une analyse, mais même découvrir des métaux que l'analyse ordinaire ne pourrait signaler.

442. **Spectroscope.** — Le procédé suivi par ces chimistes consiste en un appareil appelé *spectroscope*, composé d'un prisme vers lequel convergent trois lunettes montées sur un pied commun. Par l'une des lunettes on fait tomber sur le prisme la flamme peu lumineuse de l'hydrogène pur, puis on introduit dans cette flamme

des particules des différents corps à examiner; on regarde par la seconde lunette les bandes lumineuses plus ou moins déviées, selon les couleurs, sur un micromètre placé dans la troisième lunette. Le prisme étant placé de telle manière que la lumière vue par l'une des lunettes s'aperçoit également par les deux autres, il s'ensuit que la position des raies sur le micromètre est tout à fait distincte.

Pour ne pas commettre d'erreur, on fait d'abord une expérience à blanc. Ainsi, on met dans la flamme de l'hydrogène un sel de soude et on regarde où paraît la raie jaune sur le micromètre. Cela fait, on met dans la flamme la matière qui peut contenir de la soude. Si l'on trouve que les raies se confondent avec la même couleur, on peut en conclure l'identité des corps. On a constaté de cette manière qu'en frottant un habit de drap on engendrait assez de poussière de soude pour reconnaître la présence du sodium dans une flamme.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont trouvé par cette méthode de la lithine en abondance dans l'eau de mer; on en a constaté également la présence dans le tabac de la Havane.

Les mêmes chimistes ont appliqué cette méthode à l'analyse des eaux minérales. En examinant l'une d'elles, ils ont remarqué dans un coin du spectre une raie rouge particulière, ne répondant à aucun métal connu; ils ont supposé que cette raie pouvait être l'indice d'un métal nouveau. Des recherches ultérieures leur ont fait voir que ce métal était inconnu; ils l'ont appelé *rubidium*. Par une méthode analogue, à la raie bleue ils ont découvert le *cæsium*, métal rare. Plus tard, ils ont trouvé dans la potasse provenant des résidus de la fabrication du sucre de betterave, du *rubidium* et du *cæsium*. Enfin, par le même procédé, MM. Crookes en Angleterre, et Lamy en France, ont découvert dans les chambres de plomb servant à la préparation de l'acide sulfurique, une matière verte qui est un métal auquel ils ont donné le nom de *thallium*.

443. **Atmosphère du soleil.** — Cette méthode d'analyse a été employée pour faire des recherches sur la constitution de l'atmosphère du soleil. Quand on met le spectroscope en face d'une flamme vive contenant du sodium, là où se trouve le jaune donné par le sodium, on obtient une raie noire, parce que la flamme du sodium a absorbé la couleur. Si l'on fait arriver un rayon solaire dans la même direction, on obtient une raie noire là où le sodium en marquait une. On en a conclu que le soleil est un corps incandescent contenant du sodium. Avec le nickel et le fer on obtient encore une raie noire à l'endroit où le soleil en donne

une, ce qui indique que le soleil contient du nickel et du fer. Mais par cette méthode on n'a pas encore découvert de platine, d'or ou d'argent dans le soleil.

BORE (B = 11)

444. **Historique.** — Le bore a été isolé pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard, en décomposant l'acide borique par le potassium. Quand on chauffe, en effet, dans un tube de verre un mélange d'acide borique et de potassium, il se fait du bore et du borate de potasse. Il suffit de laver dans de l'eau le produit, le borate de soude se dissout et le bore se dépose sous forme de poussière d'un brun verdâtre. MM. Sainte-Clair Deville et Wœhler l'ont préparé à l'état cristallisé. Le bore présente de l'analogie avec le silicium et le carbone. Comme ce dernier, on peut l'obtenir sous trois états, savoir : à l'état amorphe, graphitoïde ou cristallisé. Ces trois corps n'ont d'autres dissolvants que les métaux en fusion : ainsi le carbone se dissout dans la fonte, le bore dans l'aluminium, et le silicium dans l'aluminium et le zinc. Chauffé au contact de l'air, le bore s'enflamme et se transforme en acide borique. A cause de sa dureté, il pourrait prendre place dans la joaillerie ; il use le diamant. Cependant, jusqu'ici, à l'état métallique il est sans usage.

ACIDE BORIQUE ($BO^3 = 35$)

445. **Historique.** — Pendant longtemps on retira l'acide borique du *borax* qu'on apportait des Indes. Ce n'est que vers la fin du siècle dernier que l'on constata qu'il y avait de l'acide borique dans les eaux des lacs de la Toscane. Il existe aussi au Chili et dans le Pérou des masses énormes de borate de chaux que l'on peut exploiter avec avantage.

446. **Préparation de l'acide borique.** — Dans les laboratoires on prépare l'acide borique en dissolvant une partie de borax (borate de soude) dans deux parties d'eau bouillante environ, et en ajoutant au mélange de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur rougisse fortement le papier bleu de tournesol ; il se forme du chlorure de sodium qui reste en dissolution, et l'acide borique cristallise par le refroidissement.

Les cristaux sont ensuite égouttés et lavés ; on les redissout de nouveau dans de l'eau bouillante, et, par le refroidissement, on

obtient des cristaux très-purs d'acide borique sous forme de lames minces. Dans les arts on retire presque tout l'acide borique de la Toscane. Il existe dans ce pays des marais boueux appelés les *maremmes* de la Toscane, d'où il sort constamment, par des fissures ou crevasses nommées *suffioni*, sous forme de jets, un mélange très-chaud de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'azote, d'oxygène, d'hydrogène sulfuré, d'acide chlorhydrique ; ces vapeurs renferment, en petite quantité, de l'acide borique. Pour exploiter cet acide, on a environné les fissures AA de maçonnerie en terre glaise, et l'on fait arriver de l'eau de source dans un de ces bassins (fig. 117). Ceux-ci sont disposés de telle manière qu'on peut faire

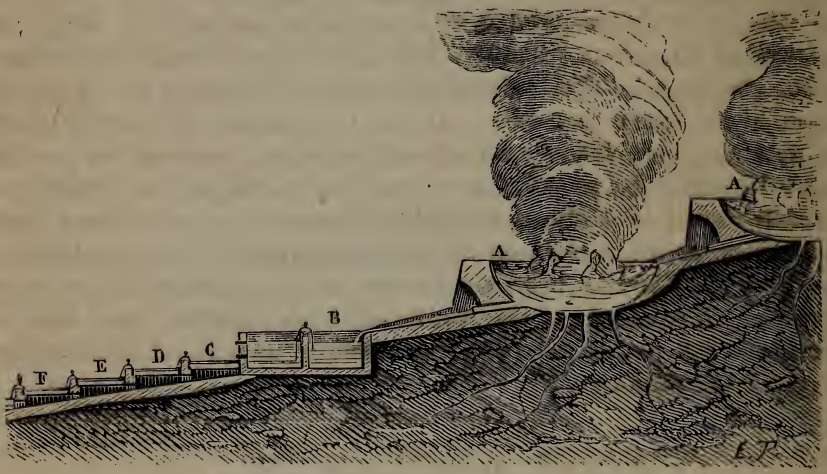

Fig. 117.

couler l'eau d'un bassin dans l'autre lorsqu'elle y a séjourné vingt-quatre heures environ. L'eau, en arrivant dans les bassins, pénètre dans les fissures, les lave par suite du mouvement que lui communiquent les vapeurs qui s'échappent. De temps en temps on voit au milieu de ces petits lacs, qui portent le nom de *lagoni*, des cônes liquides se soulever et des jets de gaz ou de vapeur se dégager dans l'air en tourbillons blanchâtres. Les eaux de ces lacs ne contiennent guère que de 1 à 2 pour cent d'acide borique. On les concentre dans une série de chaudières de plomb B, C, D, E, disposées en étage. Pour chauffer ces chaudières on fait circuler, à l'aide d'un canal en maçonnerie ou en bois, les vapeurs chaudes en excès sortant du sol par les crevasses. Cette température suffit pour l'évaporation des eaux. De la première chaudière, la dissolution est amenée dans la seconde où elle se réduit à moitié par

l'évaporation, et de là successivement dans les autres chaudières, de sorte qu'arrivée dans la dernière, elle présente une concentration assez grande pour que l'acide borique puisse cristalliser par refroidissement dans des cuves ou cristallisoirs.

L'acide cristallisé est ensuite égoutté et séché dans des fours chauffés également par la vapeur d'un suffioni. Mais, ainsi préparé, l'acide borique est loin d'être pur, il contient encore de 18 à 20 pour cent de matières étrangères; on le purifie dans les laboratoires selon les besoins, comme nous l'avons dit plus haut, par des cristallisations successives. Les suffioni de la Toscane sont la source unique d'acide borique connue en Europe.

447. **Hypothèse sur l'origine de l'acide borique.** — Selon M. Dumas, il existerait dans le sol de la Toscane un dépôt de sulfure de bore. On a remarqué, en effet, que depuis un demi-siècle, les quantités d'acide borique qu'on extrait de ce pays ne diminuent pas. D'après ce chimiste, l'eau de mer pénétrerait dans ce dépôt et réagirait par son hydrogène sur le soufre et par son oxygène sur le bore. Ce qui tendrait à faire admettre cette hypothèse, c'est qu'on trouve dans les eaux des lagoni tout ce qui entre dans l'eau de mer, en outre on y respire l'odeur de poisson due à une huile essentielle qui s'y fait sentir. Dans l'eau de mer, on constate la présence du chlorure de magnésium; dans ces mares, par suite des décompositions, on constate la présence de la magnésie et de l'acide chlorhydrique libre et sous forme de chlorhydrate d'ammoniaque, à cause de la décomposition des matières organiques qui engendrent de l'ammoniaque. On y rencontre encore de l'acide sulfurique provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré. En effet, ce gaz, en brûlant, produit de l'eau et de l'acide sulfureux qui se transforme en acide sulfurique. Or, les environs de cette contrée sont remplis de sulfate de chaux, et, dans le dégagement des gaz, on constate la présence de l'acide carbonique.

448. **Propriétés physiques de l'acide borique.** — L'acide borique est un acide qu'on trouve dans le commerce sous forme de cristaux en paillettes. Pour les avoir en lamelles, il suffit d'ajouter à la solution chaude 2 à 3 pour cent d'albumine, les cristaux se forment mieux à l'aide de ce petit artifice. Une substance mucilagineuse quelconque produirait le même effet. L'acide borique peut être fondu très-facilement; il coule comme du verre et constitue un verre transparent. En trempant une baguette de verre dans de l'acide borique en fusion, on étire la matière en fil. Si l'on abandonne l'acide borique fondu à lui-même, il devient cassant comme du verre. Cet acide est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans

l'esprit de bois (alcool méthylique) ; il forme avec ces alcools un éther borique qui brûle avec une flamme verte. Avec l'alcool de bois, la coloration est moins intense ; mais avec l'alcool ordinaire, la moindre trace d'acide borique suffit pour en colorer la flamme. Anhydre, l'acide borique n'est pas volatil.

449. **Propriétés chimiques.** — L'acide borique est un acide faible. En dissolution dans l'eau, il rougit à peine la teinture de tournesol ; mais si la dissolution est soumise à la chaleur, la couleur rouge devient plus intense. Un réactif propre à faire reconnaître l'acide borique, c'est le curcuma, qui rougit par les alcalis. M. Rose a remarqué le premier que l'acide borique jouissait aussi de la propriété de le faire rougir. A l'aide de ce réactif, on a trouvé de l'acide borique dans beaucoup d'eaux minérales. A froid, l'acide borique chasse l'acide carbonique de ses combinaisons ; à la chaleur rouge, il déplace l'acide sulfurique. Chauffé au rouge blanc, l'acide borique dissout les oxydes métalliques. Un vase de platine qui serait sali par des matières étrangères peut être nettoyé en y faisant fondre un peu d'acide borique. L'acide borique fondu conserve sa transparence après sa solidification pendant quelque temps ; mais abandonné à l'air, il se recouvre d'une matière pulvérulente. On explique ce fait en admettant que l'acide anhydre enlève de l'eau à l'atmosphère et se change en acide hydraté.

450. **Composition de l'acide borique.** — L'acide borique renferme 43,6 pour cent d'eau de cristallisation. Il est composé de 68,78 d'oxygène et de 31,22 de bore pour 100 parties. On a fait l'expérience en chauffant un gramme de bore de manière à le transformer en acide borique et en pesant le produit. Sa formule n'est pas entièrement fixée, parce qu'on ne peut faire jusqu'ici avec le bore que quelques combinaisons. On admet généralement pour formule de l'acide borique anhydre BoO^3, et pour celle de l'acide borique cristallisé $BoO^3,3HO$.

451. **Usages de l'acide borique.** — Le principal usage de cet acide consiste dans la fabrication du borax. Dans les pharmacies et en teinture, on l'emploie en petite quantité, à l'état pur ou même à l'état de borax, pour rendre soluble la crème de tartre et pour dissoudre certaines matières astringentes qui se modifieraient sous une influence alcaline. Dans l'art céramique, on fait usage d'acide borique pour glaçure ou vernis de poterie. Il sert aussi comme fondant dans l'application des couleurs vitrifiables. En médecine il est employé sous le nom de *sel sédatif de Homberg*, parce que c'est ce chimiste qui le découvrit le premier, en décomposant le borax par l'acide chlorhydrique. Dans l'analyse au

chalumeau, l'acide borique est d'un grand secours pour reconnaître par la coloration la plupart des oxydes métalliques. On l'utilise sous forme de borax dans la soudure des métaux et dans la préparation des mèches : une mèche, en effet, imbibée d'acide borique donne une cendre vitrifiable. Ebelmen a employé l'acide borique pour dissoudre les éléments de certains minéraux et les recomposer. Ainsi, en associant l'acide borique aux oxydes de chrome, de zinc, de cuivre, etc., il reproduisait artificiellement des minéraux d'une beauté remarquable. Un tissu imprégné de borate d'ammoniaque devient incombustible. La plus belle application qui ait été faite de l'acide borique dans ces derniers temps est celle de la préparation du *vert Guignet*. En fondant 1 partie de bichromate de potasse avec 3 parties d'acide borique, on obtient une couleur verte qui, broyée et délayée dans du blanc d'œuf, puis appliquée sur un tissu, donne une impression remarquable.

FLUORURE DE BORE ($BoFl^3 = 68$)

452. **Préparation.** — On peut préparer le fluorure de bore en chauffant dans un ballon un mélange d'acide borique fondu, de fluorure de calcium (spath fluor) et d'acide sulfurique concentré en grand excès. Il se dégage un gaz appelé *fluorure de bore*, qu'on recueille sur la cuve à mercure, et il se forme du sulfate de chaux :

$$3CaFl+BoO^3+3(SO^3,HO)=BoFl^3+3(CaO,SO^3)+3HO.$$

453. **Propriétés.** — Le fluorure de bore est un gaz incolore, d'une odeur suffocante et d'une saveur acide. Sa densité est égale à 2,37. Il est tellement soluble dans l'eau qu'il répand des vapeurs partout où il rencontre les éléments de l'eau ; c'est à cause de cela qu'il charbonne les matières organiques. Ainsi, quand on veut savoir si de l'air est sec, il suffit d'y introduire quelques bulles de fluorure de bore : si l'air n'est pas sec, il se produit des vapeurs blanches intenses. Quand on a chauffé un morceau de papier blanc de manière à le dessécher, si l'on vient à l'introduire sous une éprouvette pleine de ce gaz, aucun changement n'a lieu ; mais si l'on fait usage de papier non desséché, des vapeurs blanches reparaissent et le papier devient roux ; lorsqu'on prolonge le contact, il peut devenir noir.

Si l'on étend d'eau une dissolution concentrée de fluorure de

bore, de l'acide borique se sépare ; on engendre un acide particulier appelé *acide hydrofluoborique.*

La composition du fluorure de bore est analogue à celle de l'acide borique. Sa formule est $BoFl^3$.

454. **Usages.** — Le fluorure de bore peut servir à constater si de l'air est exempt de vapeur d'eau.

SILICIUM (Si = 21)

455. **Historique.** — Le silicium est un corps très-répandu dans la nature à l'état de combinaison avec l'oxygène ; mais on ne le trouve pas à l'état de pureté.

456. **Préparation.** — Pour obtenir du silicium en cristaux, il suffit de chauffer au rouge, dans un creuset en terre réfractaire, un mélange de 3 parties de fluosilicate de potasse, de 1 partie de zinc en grenaille et de 1 partie de sodium coupé en petits morceaux. Quand toute la matière est fondue (fig. 118), on casse le creuset et on trouve au fond un culot de zinc pénétré de longues aiguilles de silicium. On isole le silicium en traitant la matière par de l'acide chlorhydrique qui dissout le zinc, et en faisant bouillir le mélange avec de l'acide azotique. Si l'on filtre ensuite le composé, on obtient comme précipité du silicium.

Fig. 118.

On pourrait aussi préparer du silicium à l'état graphitoïde et à l'état amorphe ; mais ce métal est encore trop rare pour qu'il puisse être étudié dans ses propriétés.

457. **Usages.** — Le silicium seul n'a pas d'usage ; mais il est le radical de l'acide silicique, c'est-à-dire du cristal de roche, du grès, du sable, etc., qui ont tant d'applications.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE, LE CHLORE, LE FLUOR, LE SOUFRE

458. **Historique.** — Le silicium forme avec l'oxygène une seule combinaison, l'*acide silicique* SiO^3 ; avec le chlore, il constitue le *chlorure de silicium* $SiCl^3$; avec le fluor, il fait le *fluorure de silicium* $SiFl^3$, lequel, uni aux éléments de l'acide fluorhydrique, engendre l'*acide hydrofluosilicique* $(SiFl^3)^2,(HFl)^3$. Le silicium produit aussi avec le soufre le *sulfure de silicium* SiS^3, qui est décomposé par l'eau à la température ordinaire. Ce sulfure n'a qu'une importance théorique, mais il permet d'expliquer la présence de la silice et de l'hydrogène sulfuré dans certaines eaux minérales.

ACIDE SILICIQUE (SiO^3=45)

459. **Historique.** — L'acide silicique est un acide connu de toute antiquité sous le nom de *silice*. A l'état isolé, il constitue le cristal de roche, le quartz, les sables quartzeux, les grès. En combinaison avec la potasse, la soude, la chaux, l'oxyde de fer, il entre dans la composition de presque tous les minéraux. C'est lui qui forme en partie les granites, les schistes, en un mot, toutes les roches.

460. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on prépare l'acide silicique au moyen du silicate de potasse obtenu en chauffant dans une marmite autoclave, à une haute température, un mélange de silex ou quartz et de carbonate de potasse ou de soude en excès. Le silicate de potasse ou de soude, appelé *liqueur des cailloux*, étant soluble dans l'eau, quand on verse dessus de l'acide chlorhydrique, il se fait un précipité gélatineux d'acide silicique et une dissolution de chlorure de sodium. Si, avant de verser de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, on l'étend d'eau, l'acide silicique reste en dissolution lorsqu'on y ajoute l'acide chlorhydrique. On peut cependant retirer cette silice de l'eau, il suffit pour cela de verser le liquide sur un *dialyseur*. Au bout de quelques jours, l'acide chlorhydrique et les chlorures seront en dehors du dialyseur, et la silice restera sous forme de gelée à l'état de pureté. Cet état n'est que transitoire ; au bout d'un certain temps, la silice ainsi préparée devient opaline, elle se redissout dans un excès d'eau.

461. **Silice dans les plantes.** — La solubilité de la silice explique sa présence dans un grand nombre de plantes. C'est elle, en effet, qui communique aux cellules la rigidité préservatrice dont elles ont besoin. Ce phénomène est surtout apparent dans les graminées ; car les chasseurs savent bien que dans les champs où il y a des graminées, les souliers sont coupés comme par une espèce de verre qui fait fonction de lime. Dans les incendies de meules de blé, on trouve pour résidu un verre en poudre analogue au verre ordinaire. Quand on examine les sources qui existent près des volcans, comme en Islande, on constate la présence de la silice même dans les eaux qui s'élèvent à une très-grande hauteur. On a observé qu'en faisant passer de la vapeur d'eau dans un four à potier, on entraînait de la silice. On a reconnu également que les animalcules forment leurs carapaces siliceuses dans les eaux où ils vivent. La *terre de Tri-*

poli, dont on se sert pour polir, ne doit sa rigidité qu'à la silice.

462. **Propriétés de l'acide silicique.** — Lorsqu'on chauffe de la silice en gelée à 150°, elle devient insoluble dans l'eau, mais elle peut être dissoute dans les carbonates alcalins; si l'on porte cette silice à une très-haute température, elle n'est plus soluble. Cependant, lorsque avec cette silice insoluble on reconstitue du silicate de potasse, elle redevient soluble; c'est un état dimorphique. Il y a probablement plusieurs sortes de silice. Il existe en effet de la silice soluble, de la silice insoluble, comme il y a du soufre, du phosphore solubles et insolubles.

La silice a une très-grande analogie avec l'acide borique; mais ce qui distingue ces deux corps, c'est que la silice exige une très-haute température pour se fondre, tandis que l'acide borique n'a besoin que d'une température médiocrement élevée. Au feu du chalumeau à gaz, on peut étirer la silice en fil. L'acide borique n'est pas volatil à l'état anhydre, mais il l'est à l'état hydraté; il en est de même de l'acide silicique. Ce dernier produit des éthers avec l'alcool comme l'acide borique, mais l'eau les décompose.

463. **Composition.** — On a déterminé la composition de l'acide silicique par l'analyse du chlorure de silicium, qui se décompose par l'eau en acide silicique et en acide chlorhydrique. La formule de l'acide silicique n'est pas encore entièrement déterminée. Beaucoup de chimistes donnent à l'acide silicique la formule SiO^3, analogue à celle de l'acide sulfurique; d'autres le représentent par SiO^2; enfin quelques-uns adoptent SiO pour formule.

464. **Usages de l'acide silicique.** — L'acide silicique joue un grand rôle dans la nature. A l'état de pureté, il constitue par ses variétés le *quartz*, l'*agate*, le *jaspe* et l'*opale*, qui se distinguent de toutes les roches par leur dureté et leur infusibilité.

Lorsque le quartz est transparent, on l'appelle *cristal de roche;* souvent il est coloré par des matières étrangères. S'il est violet, il prend le nom d'*améthyste;* s'il est jaune, celui de *fausse topaze;* lorsqu'il est rouge, on le nomme *rubis de Bohême;* enfin, lorsque la teinte est brune et comme fuligineuse, on lui donne le nom de *cristal enfumé.* Ces variétés de quartz, qui ne sont pas très-communes, sont recherchées dans la bijouterie.

Sous le nom d'*agates* on réunit certaines variétés de quartz à demi transparentes, qui reçoivent des applications nombreuses. Les agates fines ou *calcédoines* portent différents noms dans la bijouterie, selon leurs couleurs. Ainsi on connaît la calcédoine bleuâtre ou *calcédoine des lapidaires,* la calcédoine rouge ou la *cornaline,* la calcédoine jaune orangé ou la *sardoine,* et la calcédoine verte.

Parmi les agates grossières ou les silex on remarque le *silex*

pyromaque ou la pierre à fusil, le *silex corné*, le *silex molaire* ou la pierre meulière.

Le *jaspe* est une variété de calcédoine et de silex mêlés mécaniquement à des matières terreuses. Il est susceptible d'un beau poli, c'est pourquoi on en fait des objets d'ornement.

L'*opale* comprend les variétés de silex qui renferment une certaine quantité d'eau. Son éclat est résineux et sa fragilité est telle qu'il ne peut faire feu au briquet comme le quartz.

CHLORURE DE SILICIUM ($SiCl^3 = 127,5$)

465. **Préparation.** — On prépare le chlorure de silicium en chauffant dans une cornue de grès un mélange de silice gélatineuse et de noir de fumée, et en faisant passer sur ce mélange un courant de chlore sec. On reçoit le liquide qui distille dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

466. **Propriétés.** — Le chlorure de silicium est un liquide coloré en jaune par un excès de chlore; il bout à 59°; sa densité est 1,52. Son caractère distinctif, c'est de répandre des fumées acides à l'air et de se décomposer, au contact de l'eau, en acide silicique et en acide chlorhydrique. Ebelmen s'est servi de ce corps pour faire l'éther silicique. Il est sans usage.

FLUORURE DE SILICIUM ($SiFl^3 = 78$)

467. **Historique.** — Le fluorure de silicium est un gaz formé par la combinaison du fluor avec le silicium. Il a été découvert par Priestley et étudié par Gay-Lussac et Thénard.

468. **Préparation.** — On obtient ce gaz en chauffant dans une cornue de verre (fig. 119) un mélange de sable, de spath fluor et d'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate de chaux et du fluorure de silicium qui se dégage. On ajoute au mélange

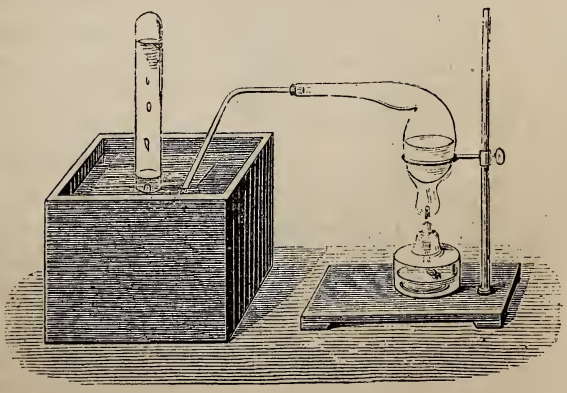

Fig. 119.

de spath fluor et d'acide sulfurique du sable ou du verre pilé, pour mieux diviser la matière, et on recueille le gaz sur la cuve à mercure :

$$SiO^3+3CaFl+3(SO^3,HO)=SiFl^3+3(CaO,SO^3)+3HO.$$

469. **Propriétés physiques.** — Le fluorure de silicium est un gaz qui fume à l'air; il a une odeur suffocante. Sa densité est 3,6. On a pu le liquéfier.

470. **Propriétés chimiques.** — Lorsque sous une cloche contenant du fluorure de silicium on fait passer de la vapeur d'eau, une réaction a lieu, un dépôt gélatineux de silice se produit, et la liqueur renferme de l'*acide hydrofluosilicique* :

$$3SiFl^3+3HO=3HFl,2SiFl^3+SiO^3.$$

471. **Usages.** — Le fluorure de silicium ne sert qu'à former l'acide hydrofluosilicique.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE $(SiFl^3)^2,(HFl)^3$

472. **Préparation.** — On prépare l'acide hydrofluosilicique en chauffant doucement dans un ballon de verre A un mélange de spath fluor, de sable et d'acide sulfurique concentré (fig. 120). Pour recueillir le gaz, on adapte au ballon un tube abducteur dont l'extrémité plonge dans le mercure B, et on verse un peu d'eau C sur le mercure. Le gaz en se dégageant traverse le mercure avant d'être en contact avec l'eau; de cette manière, il se décompose sans laisser la silice obstruer le tube. Lorsque l'eau est devenue un magma, on la ramasse sur un linge et on la filtre pour séparer la silice du liquide acide; on filtre de nouveau la liqueur afin de la rendre limpide, et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle commence à répandre des vapeurs blanches.

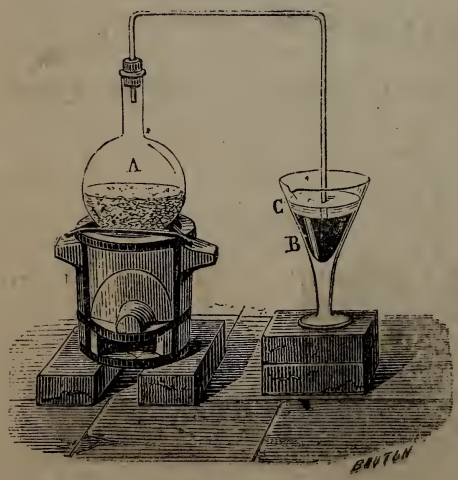

Fig. 120.

473. **Usages de l'acide hydrofluosilicique.** — L'acide hydrofluosilicique est employé comme réactif de la potasse ; il donne avec elle un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse. Ce caractère sert à distinguer la potasse de la soude, parce que cette dernière ne donne pas de précipité avec le même acide. On a essayé d'employer l'acide hydrofluosilicique pour silicatiser les murs et leur communiquer de la dureté.

FAMILLE DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE ET DU FLUOR

CHLORE (Cl = 35,5)

474. **Historique.** — On connaît une substance employée comme condiment dans l'alimentation, c'est le *sel de cuisine*, le *sel marin*, qui se présente quelquefois avec un aspect brillant, d'où lui vient son nom de *sel gemme*. Dès qu'on fit usage d'acide sulfurique, on examina son action sur ce sel, que les chimistes appellent *chlorure de sodium*. On constata qu'il se dégageait des vapeurs blanches acides par leur contact, et on remarqua bientôt que ces vapeurs étaient un gaz qui jouissait de la propriété de se dissoudre dans l'eau ; on l'appela *acide marin*. Les anciens le préparaient en traitant le sel marin par le sulfate de fer.

Plus tard, on apporta à Scheele un minéral noir, connu aujourd'hui sous le nom de *bioxyde de manganèse*. Il le soumit à l'action de certains réactifs et, entre autres, à l'action de l'*acide marin ;* il s'aperçut qu'il obtenait par leur contact un gaz jaune. C'était, on peut le dire, le temps des découvertes. On se faisait alors une idée de la combustion toute différente de celle d'aujourd'hui. A cette époque, brûler un corps, c'était perdre du *phlogistique*. Scheele appela ce gaz jaune de l'*acide marin déphlogistiqué ;* Lavoisier lui donna ensuite le nom d'*acide muriatique oxygéné*, parce qu'il le regardait comme formé d'acide muriatique et d'oxygène. Ce gaz, en se combinant avec les métaux, donnait des produits analogues aux sels ; on n'en était pas étonné, parce qu'on le considérait comme un acide oxygéné. Mais un chimiste anglais, H. Davy, s'aperçut qu'en faisant passer une étincelle électrique dans un eudiomètre contenant cet acide, on obtenait de l'hydrogène. Plus tard, à la découverte du potassium et du sodium, on constata qu'en mettant ces métaux en contact avec l'acide muriatique oxygéné, on produisait encore de l'hydrogène. Cependant on hésitait un peu sur la manière d'interpréter la présence des éléments de l'eau ; mais Gay-Lussac et Thénard crurent que le corps qui s'unissait à l'hydrogène pourrait bien être un corps simple ; H. Davy, reprenant les expériences, admit immédiatement que la substance

isolée était un corps simple qui, se combinant avec l'hydrogène, donnait naissance à un acide, et s'unissant aux métaux, formait des sels. Ampère lui donna le nom de *chlore* que tous les chimistes ont adopté depuis.

Toutefois, tant qu'on ne connut que le chlore, on ne fut pas certain de sa nature. Plus tard, un ouvrier vitrier nommé Courtois s'aperçut qu'en faisant usage de sel pour certaines expériences, il corrodait toujours sa chaudière par la présence d'un corps particulier. Gay-Lussac examina ce dernier et lui donna le nom d'*iode*. En 1826, la découverte du brome par M. Balard vint apporter le complément à la connaissance de cette famille.

Le chlore, le brome et l'iode ne se ressemblent pas au même degré : le chlore et le brome ont une similitude parfaite, mais l'iode tend à s'en écarter un peu, de sorte qu'on peut dire que si le chlore et l'iode sont frères, le chlore et le brome sont frères de même lit. Quand on trouve l'un de ces corps, presque toujours on rencontre les autres. De même que l'on a trouvé le sélénium dans le soufre, de même on a rencontré le chlore à l'état de chlorure d'argent là où l'on découvrait le bromure et l'iodure d'argent. Si l'on constate une plus grande quantité de chlore dans la nature, cela tient à ce qu'il est plus abondant que les deux autres corps. Dans la mer, les chlorures constituent les trois centièmes de l'eau, le brome vient après, l'iode est le moins abondant. Cependant, on semble trouver plus d'iode que de brome dans la nature, cela tient à la sensibilité des réactifs qui décèlent la présence de l'iode. Berzélius a appelé *corps halogènes* la famille du chlore, du brome, de l'iode et du fluor, parce que ces corps engendrent des sels en se combinant aux métaux.

475. **Méthode de préparation.** — Si le chlore, le brome et l'iode étaient toujours combinés avec les métaux précieux, comme les chlorures, les bromures et les iodures d'or, d'argent et de platine sont décomposables par la chaleur, il suffirait de chauffer l'un de ces composés pour éliminer soit le chlore, soit le brome, soit l'iode. Quand on chauffe de l'oxyde d'argent dans une cornue, l'argent reste et l'oxygène se dégage; mais lorsqu'on chauffe un chlorure, un bromure ou un iodure d'argent, la décomposition ne peut pas se faire ainsi, car le chlore est gazeux, le brome est liquide et l'iode est solide. Il faut des méthodes particulières pour isoler ces corps.

476. **Préparation du chlore.** — On peut préparer le chlore de deux manières, soit en traitant un chlorure par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, soit en décomposant l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse.

1° *Préparation par un chlorure.* On chauffe doucement dans un ballon A de verre (fig. 121) un mélange de chlorure de sodium,

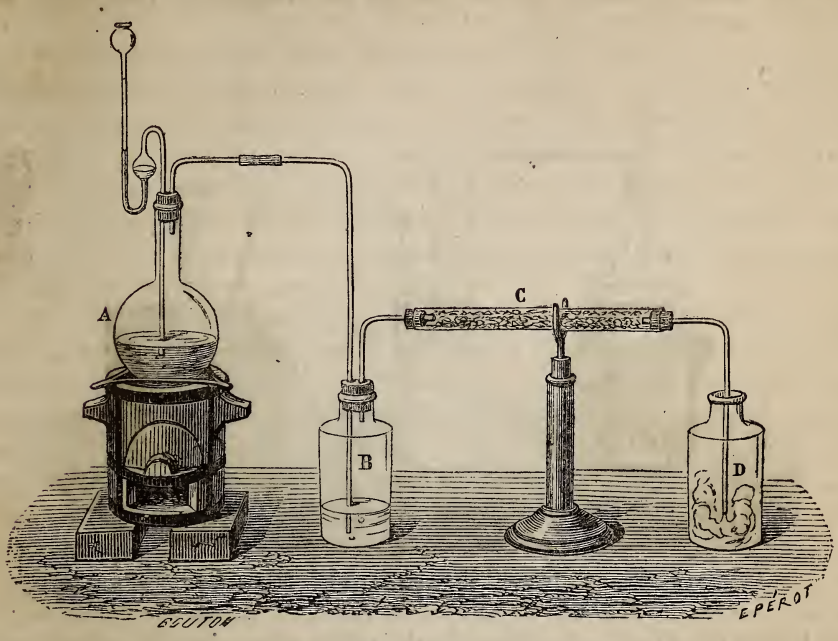

Fig. 121.

de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu d'eau. Une décomposition a lieu, un équivalent d'oxygène provenant du bioxyde de manganèse se porte sur la soude, il se forme du sulfate de soude et du sulfate de manganèse, et le chlore se dégage. On le reçoit dans un flacon ouvert D, après l'avoir fait passer dans un flacon laveur B et sur du chlorure de calcium C pour le dessécher. Si l'on veut l'avoir à l'état de gaz, on fait plonger le tube abducteur D au fond du flacon, parce que le chlore étant plus lourd que l'air déplace ce dernier. On peut aussi recueillir le chlore dans une éprouvette sur de l'eau salée, mais non sur le mercure, parce qu'il attaquerait le métal :

$$NaCl+MnO^2+2(SO^3,HO)=NaO,SO^3+MnO,SO^3+2HO+Cl.$$

Pour le succès de l'opération, le mélange doit être formé de 1 partie de bioxyde de manganèse en poudre, de 4 parties de chlorure de sodium et de 2 parties d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau ; de cette manière, le chlore se dégage plus régulièrement.

On se sert d'un chlorure alcalin pour la préparation, parce que la réaction est plus énergique ; on préfère le chlorure de sodium parce qu'il est à meilleur marché.

2° *Préparation par l'acide chlorhydrique.* On prépare plus ordinairement le chlore en chauffant dans un ballon un mélange d'acide chlorhydrique et de bioxyde de manganèse (fig. 122). Il

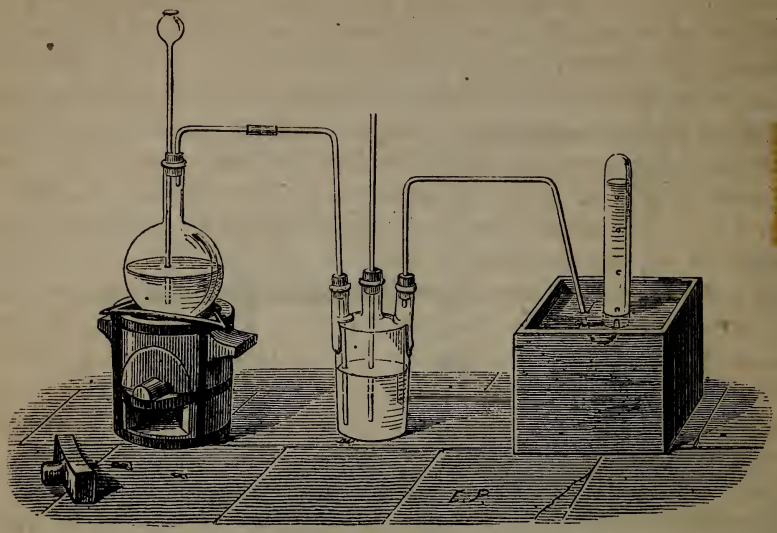

Fig. 122.

se forme de l'eau, du chlorure de manganèse, et du chlore se dégage ; on le recueille sur de l'eau salée ou dans un flacon ouvert :

$$2HCl+MnO^2=2HO+MnCl+Cl.$$

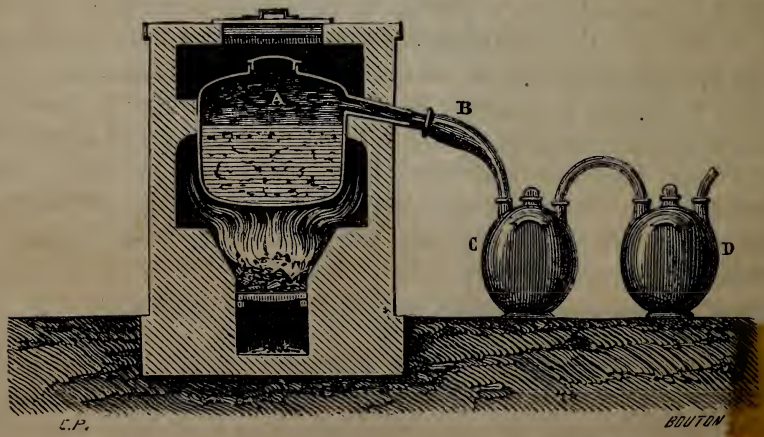

Fig. 123.

Dans les arts on se sert actuellement, pour préparer le chlore (fig. 123), d'un énorme vase de grès bien luté, d'une capacité très-

considérable, revêtu extérieurement d'une chaudière en fonte. On chauffe cette chaudière soit à la vapeur, soit par du combustible, et on recueille le chlore dans des bonbonnes C, D, à moitié pleines d'eau, mises en communication avec l'appareil producteur. Par ce procédé on n'obtient, il est vrai, que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique ; mais cet acide a si peu de valeur qu'on n'en tient pas compte. Le bioxyde de manganèse qu'on introduit dans l'appareil se dissout d'abord dans l'acide chlorhydrique en formant du bichlorure de manganèse qui colore la matière en un brun verdâtre ; mais lorsque la réaction est complète, le bichlorure se décompose en protochlorure de manganèse et en chlore qui se dégage.

477. **Propriétés physiques du chlore.** — Le chlore est un gaz d'une couleur jaune verdâtre, comme son nom, tiré du grec, χλωρος, jaune vert, l'indique. Il a une odeur tout à la fois irritante et suffocante. Respiré en assez grande quantité, il fait cracher le sang. Dans les ateliers comme dans les laboratoires, on se débarrasse de ce corps en répandant sur le sol un peu d'ammoniaque. Sa densité est égale à 2,44. Quand on le comprime fortement, il devient liquide. Ainsi, sous une pression de trois à quatre atmosphères, on peut le liquéfier ; mais on réussit mieux dans cette expérience en ayant recours à la pression et au froid. Pour cela, on introduit dans un tube (fig. 124) recourbé des cristaux d'hydrate de chlore ; on ferme le tube à la lampe, en ayant soin d'entourer de glace la partie B. Cela fait, on chauffe à la lampe ou on plonge dans l'eau chaude la partie A ; les cristaux fondent et donnent deux couches de chlore superposées, l'une jaune va au fond, elle est formée de chlore liquide, et l'autre est une dissolution de chlore. Si l'on refroidit convenablement la partie B du tube, le chlore liquide entrant en ébullition vient s'y condenser. C'est Faraday qui le premier a appris à liquéfier le chlore par ce procédé.

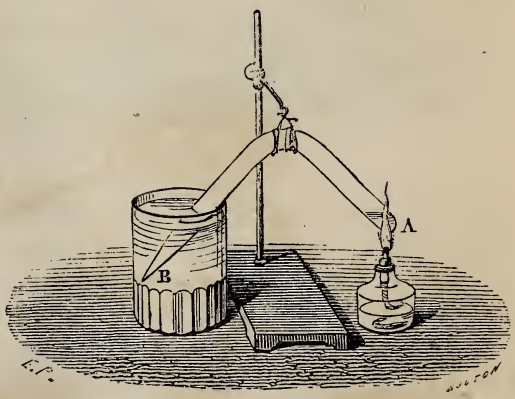

Fig. 124.

478. **Hydrate de chlore.** — Lorsqu'on fait arriver le chlore dans des flacons à moitié remplis d'eau, si l'on entoure l'un d'eux

de glace, on voit peu à peu des cristaux se former. On peut recueillir ces cristaux sur un filtre, les essuyer entre deux feuilles de papier joseph; on a ainsi une combinaison d'eau et de chlore contenant 27 pour cent de chlore environ. C'est beaucoup plus que l'eau ordinaire n'en peut contenir.

479. **Solubilité du chlore.** — Le chlore est soluble dans l'eau, dans la benzine, dans l'alcool et dans le sulfure de carbone; mais, pour avoir le chlore en dissolution dans l'eau, il faut le recueillir dans un appareil particulier qui porte le nom d'*appareil de Woolf* (fig. 125).

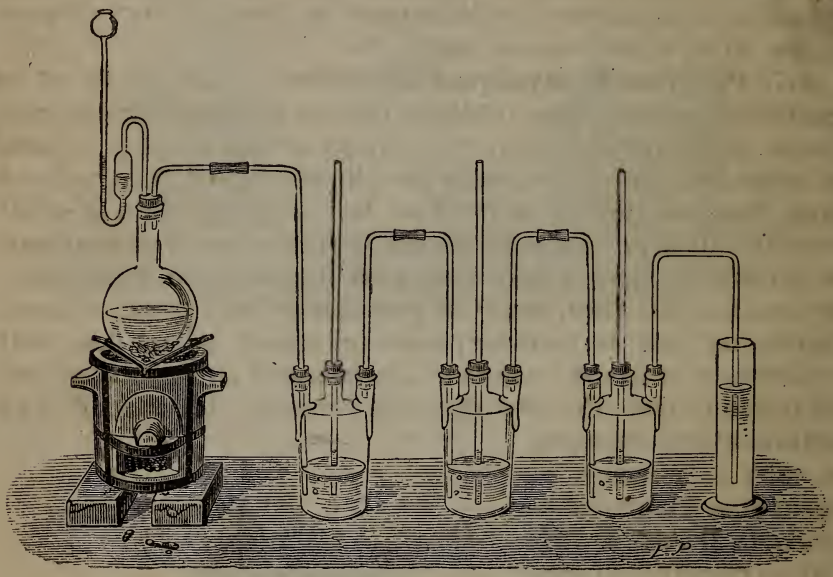

Fig. 125.

Cet appareil consiste en une série de flacons ou de bonbonnes armés de trois tubulures. Le gaz se lave dans le premier flacon et l'excédant du gaz en dissolution se rend dans les flacons suivants qui sont à moitié remplis d'eau. Le tube du milieu de chaque flacon sert à éviter les accidents. Si la pression intérieure était trop forte, le liquide monterait par ce tube, et, par suite, on éviterait toute rupture de vase.

Cet appareil, comme tous les appareils récepteurs, peut donner lieu à une absorption, c'est-à-dire à un retour du liquide des flacons dans l'appareil producteur. L'accident a lieu quand le gaz s'est dégagé avec trop de rapidité ou lorsqu'on a supprimé le feu subitement. En effet, le gaz cessant brusquement de se dégager, un vide se produit dans le ballon producteur, le liquide remonte alors ra-

pidement. On évite cet inconvénient en adaptant au ballon un tube en S renversé contenant une boule; de cette manière, l'air peut rentrer par le tube et contre-balancer la pression intérieure. On n'est pas toujours obligé de mettre le même nombre de flacons; dans certains cas, un seul peut suffire.

Le chlore se dissout plus ou moins, selon que la température est plus ou moins basse. A 0°, 1 volume d'eau dissout 1 vol. 50 de chlore; à 8°, il en dissout 3 vol. 14; et à 50°, il n'en dissout plus que 1 vol. 09. Cette différence de solubilité tient à ce qu'à 0° il se forme un hydrate de chlore qui se dissout à 8°; tandis qu'à partir de 38°, l'hydrate de chlore n'existe plus.

480. **Propriétés chimiques du chlore.** — Le chlore se combine avec presque tous les corps simples directement. Il n'y a d'exception que pour l'oxygène, l'azote et le carbone. Lorsque l'on place un ballon A (fig. 126) rempli d'hydrogène sur un flacon B plein de chlore, les volumes étant égaux, à la lumière diffuse, la combinaison se fait lentement sans explosion; mais si l'on introduit dans le même flacon des volumes égaux de chlore et d'hydrogène, et si l'on plonge dans le mélange une tige de fer rouge ou un corps enflammé, la combinaison se fait immédiatement avec explosion; il en résulte de l'acide chlorhydrique. Le papier bleu de tournesol rougit au contact du composé formé. Lorsqu'on expose le flacon à la lumière solaire, ou si l'on approche l'ouverture d'un peu d'éponge de platine, une détonation vive a lieu également.

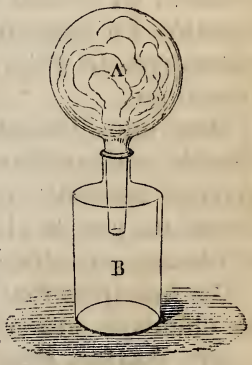

Fig. 126.

Pour éviter tout accident, on entoure le flacon ou l'éprouvette dans laquelle on expérimente d'un linge qu'on serre fortement avant d'effectuer la combinaison. Lorsqu'on introduit un morceau de phosphore, à la température ordinaire, dans un flacon plein de chlore (fig. 127), il s'enflamme; il en résulte du protochlorure de phosphore $PhCl^3$ liquide, si le phosphore est en excès; au contraire, il se fait du perchlorure de phosphore solide $PhCl^5$, si le chlore domine. Si l'on verse, dans un flacon plein de chlore, de l'arsenic ou de l'antimoine réduit en poudre, une combustion a lieu avec un dégagement de lumière, on obtient un chlorure d'arsenic ou d'antimoine. Le chlore se combine également avec la

Fig. 127.

plupart des métaux, surtout lorsqu'on les a portés à une certaine température.

481. **Action oxydante du chlore.** — Quand on expose une dissolution de chlore à l'action de la lumière solaire ou même de la lumière diffuse, une décomposition plus ou moins rapide a lieu, il se forme de l'eau, de l'acide chlorhydrique, et de l'oxygène se dégage : $Cl+HO=HCl+O$.

Il peut se faire aussi de l'acide hypochloreux ClO. Ainsi, si dans une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse on ajoute un peu de potasse et quelques bulles de chlore, l'oxydation a lieu aussitôt, le sel brunit. De même, lorsque dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, tel que le sulfate, on ajoute de la potasse, on obtient un précipité blanc, si l'oxydation n'a pas lieu aussitôt. En ajoutant un peu de chlore, la rouille se forme immédiatement. Le chlore agit donc comme un agent d'oxydation très-énergique.

Dans une dissolution d'acétate de plomb, si l'on verse un peu d'acide sulfhydrique, un précipité noir de sulfure de plomb se produit aussitôt; mais le précipité devient blanc lorsqu'on y ajoute un peu de chlore, parce que le sulfure de plomb s'oxyde et se change en sulfate de plomb.

Ces exemples font voir en même temps pourquoi, dans l'origine, les chimistes avaient cru que le chlore renfermait de l'oxygène.

482. **Action déshydrogénante du chlore.** — Quand on fait arriver un courant de chlore sur de l'hydrogène sulfuré, une décomposition a lieu, il se fait de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre; mais si le chlore est en excès, il se produit en même temps du chlorure de soufre : $HS+Cl=HCl+S$.

C'est à cause de cette propriété qu'on se sert du chlore pour détruire l'acide sulfhydrique. On ne peut pas conserver le chlore en dissolution dans l'eau dans des flacons de verre blanc; il faut employer à cet usage des flacons de verre bleu ou du moins revêtus d'une feuille de papier qui les mette à l'abri de l'action de la lumière.

483. **Action du chlore sur les matières organiques.** — Le chlore agit sur les matières organiques en s'emparant de leur hydrogène et, par suite, en modifiant leur nature. Ainsi, si la matière est colorée, il réagit d'abord sur la matière colorante. Lorsqu'on verse une dissolution de chlore sur de la teinture de tournesol, sur du sulfate d'indigo ou sur un bouquet de violette, la matière se décolore. De là son application au blanchiment. Si l'on plonge dans un flacon plein de chlore une feuille de papier imprégnée de benzine ou d'essence de térébenthine, une décompo-

sition a lieu et le papier s'enflamme. Il ne faudrait pas croire que le chlore agisse toujours de la même manière sur les matières organiques. Quand le chlore se substitue à certaines molécules, le composé chloré qu'il forme n'a plus les mêmes propriétés. Ainsi, la strychnine monochlorée est vénéneuse ; au contraire, quand la strychnine est combinée avec un excès de chlore, elle ne l'est plus. C'est même à cause de cela qu'on se sert du chlore comme contre-poison de la strychnine.

Autrefois, et encore aujourd'hui chez quelques peuplades sauvages, on empoisonnait les flèches en les trempant dans le suc des strychnées. Un animal percé par l'une d'elles était frappé mortellement. Mais si l'on peut insérer dans la plaie un peu de chlore naissant ou mieux un peu de brome, l'accident est évité.

484. **Usages du chlore.** — Le chlore sert dans l'industrie comme désinfectant et comme décolorant. Autrefois la cathédrale de Dijon donna lieu à des accidents à cause des inhumations qui y avaient été faites. Guyton de Morveau, consulté à ce sujet, ne voulut point se servir de vinaigre pour détruire l'odeur, il préféra répandre dans le monument de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique et de l'acide sulfurique pour brûler les matières putrides ; mais plus tard on employa avec plus de succès le chlore à l'état de *chlorure de chaux*. On s'en sert encore aujourd'hui pour laver les urinoirs et pour désinfecter les hospices et les lieux insalubres, comme les boyauderies, les salles de dissection, les fosses d'aisance.

Il suffit de placer un peu de cette poudre dans un vase ou d'en répandre une petite quantité. Cette espèce de fumigation peut être accélérée par l'addition d'un peu d'eau acidulée ; le chlore se dégage aussitôt. Le chlore est employé pour décolorer les tissus de matières organiques végétales. C'est Scheele qui, le premier, remarqua qu'en mettant du chlore en contact avec la teinture de tournesol, on en détruisait la couleur ; mais c'est Berthollet qui l'appliqua le premier au blanchiment des tissus. Autrefois on exposait les étoffes à l'action de la rosée pour les blanchir. Cette méthode très-lente n'est plus guère en usage que dans les ménages et dans le blanchiment de la cire. Le chlore détruit l'encre ordinaire, mais il n'a pas d'action sur l'encre d'imprimerie. Pour faire l'expérience, on trace des caractères sur une feuille de papier avec l'encre ordinaire et on la trempe dans une dissolution de chlore. Au bout de quelques instants l'encre disparaît. Quand on veut enlever les taches d'encre sur un livre ou sur une gravure, il faut appliquer le chlore à l'aide d'un pinceau ou déposer sur les taches du chlorure de chaux ; par la pression, le chlore réagit et détruit la matière organique sans toucher aux caractères d'im-

chlore ; répandu en faible proportion dans l'air, il excite la toux. Sa densité est 2,97. La plupart des corps liquides sont plus légers que lui. Quand on mêle de l'acide sulfurique avec du brome, l'acide le surnage. C'est à cause de cette propriété que souvent on met de l'acide sulfurique dans le récipient lorsqu'on distille le brome, pour s'opposer à son évaporation trop facile. Le brome est peu soluble dans l'eau ; il lui communique une teinte jaunâtre; mais il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans le sulfure de carbone. Lorsque dans de l'eau contenant du brome on verse de l'éther, ce dernier se charge du brome et permet de l'isoler ; il vient à la surface. Si, au contraire, on ajoute du sulfure de carbone, après agitation, ce dissolvant entraînera au fond du flacon le brome, et la liqueur sera décolorée.

488. **Propriétés chimiques du brome.** — Le brome se combine, comme le chlore, avec la plupart des métalloïdes et des métaux. Ainsi, si dans un tube fermé par un bout on met du brome, et si, dans ce liquide, on ajoute en petite quantité de l'antimoine, de l'arsenic, une combustion se produit, il se forme un bromure. Lorsqu'on fait tomber sur le brome une parcelle de potassium, une détonation vive a lieu. Cependant, avec le sodium, on n'obtient pas le même effet. De même, lorsqu'on met un petit morceau de phosphore sur du brome, il y a projection énergique de la matière. Le brome s'unit avec l'hydrogène à volume égal, comme le chlore, et forme de l'acide bromhydrique.

Mais l'affinité du chlore pour l'hydrogène et pour les matières organiques est plus grande que celle du brome pour ces mêmes corps. Le sulfate d'indigo, le tournesol, l'encre, sont décolorés par le brome comme par le chlore. Ce qui prouve que le brome présente une affinité moins énergique pour l'hydrogène que le chlore, c'est que si l'on met un bromure en contact avec du chlore, le brome est déplacé, il devient libre.

489. **Usages du brome.** — Le brome, à cause de sa sensibilité à la lumière, est employé à l'état de bromure dans la photographie. En médecine, on l'a proposé pour le traitement du croup, des morsures faites par les chiens enragés. On peut l'employer pour détruire l'effet des flèches empoisonnées par le suc des plantes de la famille des strychnées. Si la consommation du brome devenait plus considérable, c'est à l'eau de la mer Morte, en Palestine, qu'il faudrait l'emprunter ; elle en contient de 1 à 3 grammes par litre, à l'état de bromure. Dans les laboratoires, il sert comme réactif oxydant à la place du chlore.

IODE (Io = 127)

490. **Historique.** — L'iode a été découvert par Courtois en 1812, et étudié par Gay-Lussac. Le nom qu'il porte est tiré du mot grec ιωδης, violet, parce que ses vapeurs sont violettes.

491. **Préparation.** — On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore, en traitant un iodure par l'acide sulfurique, ou en extrayant l'iode des eaux mères des soudes de varech.

1° *Décomposition d'un iodure par le chlore.* Pour décomposer un iodure par le chlore, on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution d'un iodure; le chlore déplace l'iode, il suffit de filtrer la liqueur pour avoir ce dernier. Pour le succes de l'opération, il faut que le courant de chlore cesse dès que la plus grande partie de l'iode est mise en liberté, autrement il se formerait un chlorure d'iode.

2° *Décomposition par l'acide sulfurique.* Dans les laboratoires, on obtient l'iode en chauffant dans une petite cornue de verre un mélange d'iodure de potassium, de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, et en recevant les vapeurs d'iode dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant (fig. 129). Il se forme du sulfate de potasse, du sulfate de manganèse, de l'eau et de l'iode :

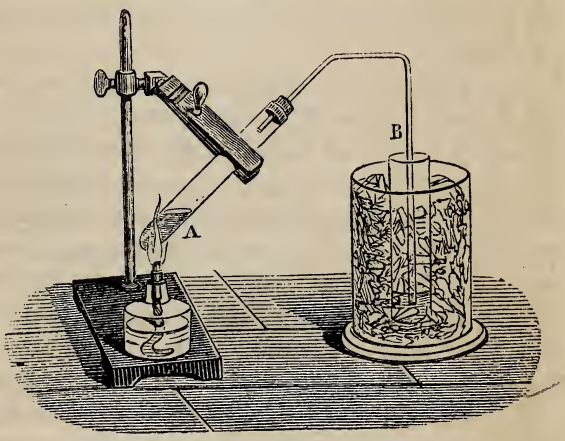

Fig. 129.

$$2(SO^3,HO)+KIo+MnO^2=KO,SO^3+MnO,SO^3+2HO+Io.$$

3° *Préparation par les eaux mères des soudes de varech.* Il existe des plantes, sur les côtes de la mer, appelées *varechs.* Chaque année on en fait des récoltes considérables sur les côtes de la Bretagne, de la Normandie, de l'Angleterre et de l'Irlande, afin d'en extraire les sels qu'elles contiennent et d'en retirer l'iode et le brome. Pour cela, on recueille les varechs à l'automne, on les sèche, puis on les incinère dans des fosses peu profondes. Ces plantes montrent

chlore ; répandu en faible proportion dans l'air, il excite la toux. Sa densité est 2,97. La plupart des corps liquides sont plus légers que lui. Quand on mêle de l'acide sulfurique avec du brome, l'acide le surnage. C'est à cause de cette propriété que souvent on met de l'acide sulfurique dans le récipient lorsqu'on distille le brome, pour s'opposer à son évaporation trop facile. Le brome est peu soluble dans l'eau ; il lui communique une teinte jaunâtre; mais il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans le sulfure de carbone. Lorsque dans de l'eau contenant du brome on verse de l'éther, ce dernier se charge du brome et permet de l'isoler ; il vient à la surface. Si, au contraire, on ajoute du sulfure de carbone, après agitation, ce dissolvant entraînera au fond du flacon le brome, et la liqueur sera décolorée.

488. **Propriétés chimiques du brome.** — Le brome se combine, comme le chlore, avec la plupart des métalloïdes et des métaux. Ainsi, si dans un tube fermé par un bout on met du brome, et si, dans ce liquide, on ajoute en petite quantité de l'antimoine, de l'arsenic, une combustion se produit, il se forme un bromure. Lorsqu'on fait tomber sur le brome une parcelle de potassium, une détonation vive a lieu. Cependant, avec le sodium, on n'obtient pas le même effet. De même, lorsqu'on met un petit morceau de phosphore sur du brome, il y a projection énergique de la matière. Le brome s'unit avec l'hydrogène à volume égal, comme le chlore, et forme de l'acide bromhydrique.

Mais l'affinité du chlore pour l'hydrogène et pour les matières organiques est plus grande que celle du brome pour ces mêmes corps. Le sulfate d'indigo, le tournesol, l'encre, sont décolorés par le brome comme par le chlore. Ce qui prouve que le brome présente une affinité moins énergique pour l'hydrogène que le chlore, c'est que si l'on met un bromure en contact avec du chlore, le brome est déplacé, il devient libre.

489. **Usages du brome.** — Le brome, à cause de sa sensibilité à la lumière, est employé à l'état de bromure dans la photographie. En médecine, on l'a proposé pour le traitement du croup, des morsures faites par les chiens enragés. On peut l'employer pour détruire l'effet des flèches empoisonnées par le suc des plantes de la famille des strychnées. Si la consommation du brome devenait plus considérable, c'est à l'eau de la mer Morte, en Palestine, qu'il faudrait l'emprunter ; elle en contient de 1 à 3 grammes par litre, à l'état de bromure. Dans les laboratoires, il sert comme réactif oxydant à la place du chlore.

IODE (Io = 127)

490. **Historique.** — L'iode a été découvert par Courtois en 1812, et étudié par Gay-Lussac. Le nom qu'il porte est tiré du mot grec ιωδης, violet, parce que ses vapeurs sont violettes.

491. **Préparation.** — On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore, en traitant un iodure par l'acide sulfurique, ou en extrayant l'iode des eaux mères des soudes de varech.

1° *Décomposition d'un iodure par le chlore.* Pour décomposer un iodure par le chlore, on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution d'un iodure; le chlore déplace l'iode, il suffit de filtrer la liqueur pour avoir ce dernier. Pour le succes de l'opération, il faut que le courant de chlore cesse dès que la plus grande partie de l'iode est mise en liberté, autrement il se formerait un chlorure d'iode.

2° *Décomposition par l'acide sulfurique.* Dans les laboratoires, on obtient l'iode en chauffant dans une petite cornue de verre un mélange d'iodure de potassium, de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, et en recevant les vapeurs d'iode dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant (fig. 129). Il se forme du sulfate de potasse, du sulfate de manganèse, de l'eau et de l'iode :

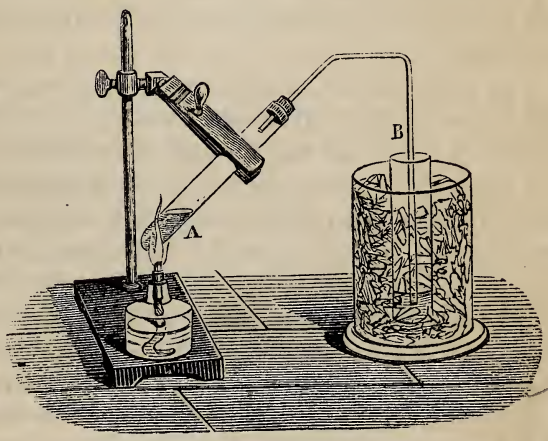

Fig. 129.

$$2(SO^3,HO)+KIo+MnO^2=KO,SO^3+MnO,SO^3+2HO+Io.$$

3° *Préparation par les eaux mères des soudes de varech.* Il existe des plantes, sur les côtes de la mer, appelées *varechs.* Chaque année on en fait des récoltes considérables sur les côtes de la Bretagne, de la Normandie, de l'Angleterre et de l'Irlande, afin d'en extraire les sels qu'elles contiennent et d'en retirer l'iode et le brome. Pour cela, on recueille les varechs à l'automne, on les sèche, puis on les incinère dans des fosses peu profondes. Ces plantes montrent

la faculté qu'a un corps organique de s'assimiler ce qui lui est nécessaire pour son existence. En effet, dans la mer, on trouve beaucoup de soude et peu de potasse; dans ces plantes, au contraire, il existe beaucoup de potasse et peu de soude, parce que ces plantes en ont besoin pour vivre.

Les cendres de ces varechs contiennent principalement du sulfate de potasse, des chlorures de potassium et de sodium, de l'iode et du brome. On dissout ces cendres, puis on évapore la dissolution. Par des cristallisations successives, on sépare le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium. On fait ensuite passer dans les eaux mères concentrées, qui renferment des iodures et des bromures de potassium, un courant de chlore; l'iode se précipite d'abord, on l'enlève par filtration ou à l'aide d'une écumoire; on le dessèche sur des papiers placés sur du plâtre et on le purifie ensuite en le distillant dans des cornues, à une température modérée.

492. **Préparation du brome.** — Les eaux mères qui restent après l'extraction de l'iode sont chauffées dans une cornue avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique pour en retirer le brome.

Les proportions d'iode et de brome que renferment les eaux mères sont très-variables, tantôt elles contiennent un centième d'iode et tantôt un millième de leur volume; le brome est toujours en proportion moindre. Mais on perdrait beaucoup d'iode si la liqueur tenait en dissolution des sulfures et des hyposulfites, parce que l'iode et le brome formeraient avec le soufre des combinaisons. C'est pour éviter cet inconvénient qu'on fait souvent passer un courant d'acide sulfureux dans les eaux mères, avant d'y faire arriver le chlore. Par la chaleur, le soufre se dépose, on peut alors traiter l'eau mère épurée par le chlore.

L'iode existe à l'état d'iodure et d'iodate, dans la proportion de 2 à 2,5 pour cent, dans l'azotate de soude qui vient du Chili. C'est particulièrement dans les eaux mères qui proviennent du traitement de cet azotate qu'on fait passer alternativement un courant de chlore pour avoir l'iode à l'état d'iodure, et un courant d'acide sulfureux pour transformer celui qui est à l'état d'iodate en iodure.

493. **Propriétés physiques de l'iode.** — L'iode est solide à la température ordinaire. Sa couleur est presque noire, d'un gris d'acier; son aspect est métallique. L'iode cristallise en prismes à base octaédrique. Il graisse le mortier quand on le broie. Il a pour densité 4,95, fond à 107° et entre en vapeur à 180°. Les vapeurs d'iode sont violettes. On les fait apparaître soit en brûlant de

l'iode sur une capsule de platine portée au rouge, soit en chauffant un peu d'iode dans un ballon de verre. L'iode fournit des vapeurs sensibles à la température ordinaire; on le remarque dans les flacons contenant de l'iode, parce qu'il se forme des cristaux par sublimation. Il est peu soluble dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Comme le chlore et le brome, il colore en jaune les matières organiques : ainsi la peau, au contact de l'iode, se colore en jaune; mais si le contact était trop prolongé, il se ferait une véritable brûlure. Les taches jaunes d'iode disparaissent soit par les alcalis, soit par le temps.

494. **Propriétés chimiques de l'iode.** — L'iode jouit des mêmes propriétés que le chlore et le brome, mais avec moins d'intensité. Mis en contact avec le phosphore, il se combine avec lui à la température ordinaire, mais sans combustion ni lumière. Ce corps se combine également avec l'hydrogène; cependant, pour que la combinaison ait lieu, il faut l'intervention de la chaleur ou du *charbon platiné*, qui n'est qu'un mélange de platine et de charbon en poudre. On exécute l'expérience en faisant passer un courant d'hydrogène dans un tube contenant de l'iode et un peu de charbon platiné ; on doit chauffer légèrement le tube pour hâter la réaction. Il se produit alors de l'acide iodhydrique. L'iode s'unit aux métaux, comme le brome et le chlore, et donne naissance à des iodures et à des iodates.

495. **Caractères distinctifs du chlore, de l'iode et du brome.** — Lorsque, dans une dissolution de chlore, on ajoute un peu d'empois d'amidon, au bout d'un certain temps le chlore est absorbé, il se condense à la surface. L'iode produit le même effet; mais il colore en bleu l'amidon, tandis que le chlore ne le colore pas. Le brome se condense aussi à la surface de l'amidon et le colore en rouge intense. Cette propriété est caractéristique. Ainsi, lorsqu'on évapore une eau minérale, si, en la traitant par du chlore, on obtient une coloration jaune, et si, en ajoutant à une portion de cette eau un peu d'empois, on a une coloration rouge-orangé, ce caractère indiquera la présence du brome; l'iode colorerait l'amidon en violet plus ou moins foncé.

Comme le brome, l'iode peut être dissous dans le sulfure de carbone; et si l'on met la solution dans un tube fermé par un bout, elle va au fond.

Le meilleur réactif pour reconnaître la présence de l'iode, c'est une dissolution d'amidon, quand l'iode est libre; mais si l'iode est à l'état d'iodure, il faut ajouter à la dissolution un peu de chlore pour mettre l'iode en liberté ; alors une coloration bleue a

toujours lieu avec l'amidon. Cependant, si l'on ajoutait trop de chlore, la coloration n'aurait plus lieu, parce qu'il se ferait un chlorure d'iode.

496. **Différence d'action des chlorures, bromures et iodures.** — Lorsque le chlore, le brome et l'iode sont en combinaison avec les métaux, ils produisent des réactions différentes par double décomposition. Ainsi, si dans une dissolution d'acétate de plomb on ajoute un peu de chlorure ou de bromure de potassium, il se fait un précipité blanc; mais avec l'iodure de potassium, le précipité est jaune. De même, si dans une dissolution d'azotate d'argent on verse du chlorure ou du bromure de potassium, on obtient un précipité blanc dont l'aspect est un peu différent, et avec l'iodure de potassium le précipité est jaune.

Les chlorures, bromures et iodures se dissolvent dans l'hyposulfite de soude; cependant, avec les iodures, le précipité disparaît moins vite. Les photographes profitent de cette réaction pour dissoudre les chlorure, bromure et iodure d'argent. L'ammoniaque dissout le chlorure et le bromure d'argent, mais elle dissout très-peu l'iodure d'argent. Les sels de bioxyde de mercure ne donnent pas de précipité avec les chlorures et les bromures ; mais avec l'iodure de potassium, ils forment un précipité rouge de mercure.

Les sels de protoxyde de mercure précipitent les chlorures, bromures et iodures solubles. Ainsi, le nitrate de protoxyde de mercure précipite en blanc les chlorure et bromure de potassium, pourvu que la liqueur soit acide, et avec l'iodure de potassium le précipité est vert.

497. **Usages de l'iode.** — L'iode joue un rôle essentiel dans les opérations photographiques. En médecine, on l'emploie contre les goîtres et les scrofules; mais l'ingestion souvent répétée à petites doses de préparations iodées peut produire des accidents tels qu'un amaigrissement rapide, des palpitations, une grande irritabilité nerveuse. L'iode pur, à la dose de 4 à 5 grammes, est vénéneux; il agit en ulcérant la membrane muqueuse de l'estomac et des voies digestives. L'huile de foie de morue doit son efficacité à l'iode qu'elle contient à l'état d'iodure. On a essayé l'iodure de mercure pour colorer en rouge les billes de billard; mais la fugacité de cette couleur ne permet guère d'en faire usage.

L'iode a une application réelle dans la nature, car on le trouve partout. Dans l'eau de la mer, les fucus, les varechs concentrent l'iode dans leurs pores; on en rencontre aussi dans les éponges, le corail et les autres végétaux polipiers. Avant que l'on eût découvert l'iode, on connaissait déjà ses propriétés, car on guérissait le goître avec les cendres des éponges qui contiennent des

iodures. Les mollusques, les huîtres, les raies, les morues renferment de l'iode; on en trouve aussi dans les mines de sel gemme, dans certaines eaux minérales, comme dans les eaux des Pyrénées, d'Aix en Savoie. On a attribué l'efficacité de certaines eaux à l'iode qu'elles contiennent. On a rencontré aussi l'iode dans le cresson, dans quelques eaux courantes, dans l'air.

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES EN FAMILLES NATURELLES

498. **Historique.** — M. Dumas a partagé les métalloïdes en quatre groupes ou familles naturelles, voulant par là faire un rapprochement entre les propriétés des corps simples qui ont quelque analogie.

Dans la première famille il groupe le *chlore,* le *brome,* l'*iode* et le *fluor,* qui ont tous une grande affinité pour l'hydrogène. Dans la seconde il réunit l'*oxygène,* le *soufre,* le *sélénium* et le *tellure.* Ces corps ont déjà une tendance moins grande à s'unir avec l'hydrogène. Dans la troisième il a groupé l'*azote,* le *phosphore* et l'*arsenic,* dont les composés hydrogénés sont moins stables. Enfin, dans la quatrième famille il a mis le *carbone*, le *bore* et le *silicium,* qui ne peuvent pas se combiner aussi directement avec l'hydrogène.

Il est évident qu'on aurait pu comparer les métalloïdes par rapport à leur affinité pour l'oxygène, comme on les a comparés par rapport à leur affinité pour l'hydrogène; mais l'hydrogène présente un caractère spécial qui devait attirer l'attention. C'est le plus léger de tous les gaz; de plus, quoique l'on ne puisse pas dire avec certitude que c'est un métal volatil à la température ordinaire, cependant on peut affirmer qu'il en a les allures dans la plupart des réactions; c'est à cause de cela qu'on le considère quelquefois comme le premier des métaux.

499. **Combinaisons des métalloïdes avec l'hydrogène.** — Tous les métalloïdes peuvent se combiner avec l'hydrogène et former des composés ayant des propriétés chimiques différentes. Les uns sont très-acides, comme les composés de la première famille, qui constituent des acides énergiques; les autres, comme les composés de la seconde famille, forment des acides très-faibles ou des corps neutres. La troisième famille, en se combinant avec l'hydrogène, engendre des corps alcalins, comme l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsenié. Enfin, la quatrième famille forme bien avec l'hydrogène des combinaisons, mais le carbone ne s'unit pas directement avec l'hydrogène,

quoique donnant naissance à une foule de carbures d'hydrogène; le bore et le silicium ne constituent avec lui que des combinaisons faibles et éphémères.

500. **Méthode de préparation.** — Pour combiner l'hydrogène avec les autres métalloïdes, on ne peut appliquer le procédé direct, qui consiste à unir l'hydrogène au métalloïde, que quand les corps présentent des propriétés électriques différentes. Par exemple, l'hydrogène étant éminemment électro-positif, ne peut se combiner directement qu'avec les corps électro-négatifs; la combinaison ne s'effectue pas ordinairement à la température ordinaire; mais quand on opère la combinaison de l'hydrogène avec un corps électro-négatif, la lumière diffuse, la chaleur, l'électricité déterminent toujours la formation du composé. Le chlore se combine directement avec l'hydrogène sous l'influence de ces agents; le brome, au contraire, ne peut pas s'unir directement avec l'hydrogène, il faut aider la réaction. Le platine spongieux, l'amiante platiné sont très-propres à effectuer les combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, de l'oxygène avec l'hydrogène.

On peut aussi combiner directement les corps en les faisant agir l'un sur l'autre lorsqu'ils sont *à l'état naissant,* c'est-à-dire au moment où ils viennent d'être formés.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE CHLORHYDRIQUE ($HCl = 36,5$)

501. **Historique.** — L'acide chlorhydrique, qu'on a nommé longtemps *acide muriatique, esprit de sel,* parce qu'on le retire du sel, s'appelle encore *acide hydrochlorique.* Le nom qu'on lui donne aujourd'hui rappelle sa véritable composition, découverte par Thénard et Gay-Lussac.

502. **Préparation.** — On prépare l'acide chlorhydrique soit en décomposant un chlorure par de l'eau, soit en décomposant un chlorure par un acide ou par un sel.

1° *Décomposition d'un chlorure par l'eau.* On pourrait obtenir l'acide chlorhydrique en chauffant dans de l'eau du chlorure de magnésium, qu'on trouve abondamment dans la mer, il se ferait de la magnésie, et de l'acide chlorhydrique se dégagerait :

$$MgCl + HO = MgO + HCl.$$

On aurait également de l'acide chlorhydrique en chauffant du

chlorure de fer dans de l'eau, il se ferait du sesquioxyde de fer et de l'acide chlorhydrique :

$$Fe^2Cl^3+3HO=3HCl+Fe^2O^3.$$

Cette réaction s'effectue dans la nature, car près des volcans existent des chlorures de fer qui, au contact de la vapeur d'eau, laissent dégager de l'acide chlorhydrique. C'est à cause de cela qu'on trouve toujours, dans les localités voisines des volcans, à la fois de l'oxyde de fer et des cristaux de chlorure du même métal.

2° *Décomposition d'un chlorure par un acide.* Dans les laboratoires, on prépare l'acide chlorhydrique en chauffant dans un ballon un mélange de chlorure de sodium (sel marin) et d'acide sulfurique concentré (fig. 130) ; il se forme du sulfate de soude et de

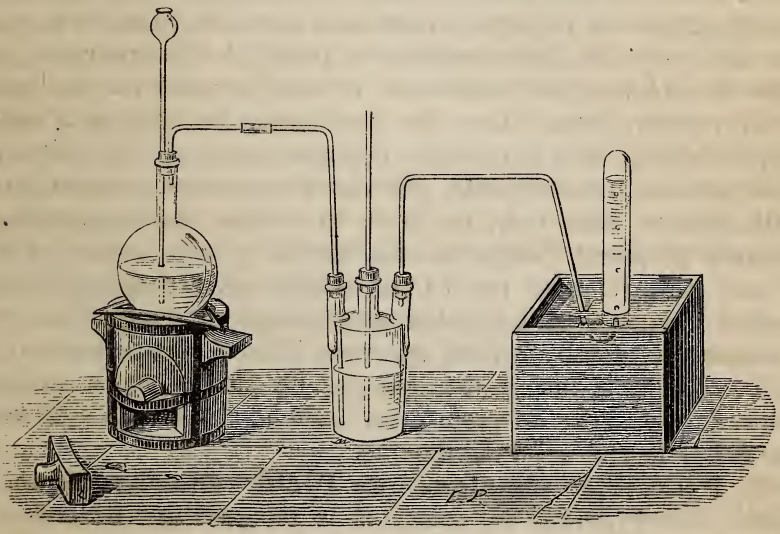

Fig. 130.

l'acide chlorhydrique qui se dégage. Quand on veut de l'acide chlorhydrique à l'état de gaz, on le recueille sur la cuve à mercure, après l'avoir fait passer dans un flacon laveur. Si on voulait qu'il fût sec, on ferait passer le gaz dans un tube contenant du chlorure de calcium, avant de le recueillir.

Pour l'avoir en dissolution, on emploie l'appareil de Woolf. La réaction commence à froid, il n'est donc pas nécessaire de chauffer fortement le matras. Il ne faut pas non plus que les tubes abducteurs plongent beaucoup dans l'eau, l'acide chlorhydrique étant plus lourd que l'eau, y passe de lui-même. Quand on se sert de sel fondu, on peut mettre sans inconvénient tout l'acide en même

temps que le sel ; mais si l'on emploie du sel ordinaire, on doit verser graduellement l'acide à cause du boursouflement qui aurait lieu.

Réaction. $NaCl+SO^3,HO=NaO,SO^3+HCl$.

3° *Décomposition d'un chlorure par un sel.* Au lieu de décomposer le chlorure de sodium par un acide, on pourrait le décomposer par un sel dont l'acide serait assez énergique pour déplacer le chlore. Les anciens chimistes distillaient le chlorure de sodium avec du sulfate de fer pour avoir l'*esprit de sel.*

On pourrait chauffer avec avantage un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium, il se ferait du sulfate de soude, du chlorure de magnésium, de la magnésie, et de l'acide chlorhydrique se dégagerait.

503. **Procédé des arts.** — Dans l'industrie, on prépare l'acide chlorhydrique en chauffant dans des vases de plomb ou mieux dans des vases de fonte revêtus de plomb à l'intérieur un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. On reçoit l'acide chlorhydrique dans des bonbonnes ou touries à moitié remplies d'eau, dont la dernière communique avec une cheminée d'une hauteur considérable, afin que les vapeurs puissent mieux se disséminer dans l'air. On revêt l'intérieur des appareils qui servent à préparer l'acide, de feuilles de plomb, parce qu'elles ne sont pas attaquées par l'acide sulfurique. Comme on ne doit chauffer l'appareil qu'à une température qui ne dépasse pas 200°, et comme le plomb ne fond que vers 335°, il s'ensuit qu'on n'a pas à craindre la fusion des plaques de plomb. Dans quelques usines, les appareils en plomb sont seulement entourés de sable pour éviter le contact de la flamme.

504. **Propriétés physiques de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique est gazeux à la température ordinaire ; il est incolore, liquéfiable sous une pression de 30 à 40 atmosphères ou par un abaissement de température ; ainsi, à — 80° il devient liquide. Sa saveur est piquante, son odeur suffocante ; il est impropre à la combustion. Une bougie enflammée, plongée dans une éprouvette pleine de ce gaz, s'éteint. Sa densité est 1,245. L'acide chlorhydrique est un des gaz les plus solubles dans l'eau ; à 0°, l'eau en dissout 500 fois son volume, et à 20°, 460 fois son volume. Il est tellement soluble dans l'eau quand il est pur, que si l'on plonge dans une terrine pleine d'eau une éprouvette remplie de ce gaz, reposant sur une soucoupe contenant du mercure, dès qu'on laisse entrer l'eau sous l'éprouvette, elle s'y précipite avec une violence capable de la briser.

Lorsqu'on fait cette expérience, on doit toujours tenir le som-

met de l'éprouvette avec un linge. Si le gaz était mêlé d'air, l'ascension de l'eau se ferait moins rapidement. Pour avoir du gaz pur, il faut en remplir plusieurs fois la même éprouvette avant de s'en servir.

L'acide chlorhydrique répand des fumées blanches à l'air, parce qu'il se combine avec la vapeur d'eau qui s'y trouve; mais dans un air sec, ce gaz ne fume pas. Il n'est pas vénéneux; néanmoins, en dissolution très-concentrée, il est très-corrosif, parce qu'il emprunte de l'eau aux tissus avec lesquels il est en contact. L'acide chlorhydrique du commerce est toujours en dissolution plus ou moins saturée. Pour reconnaître le degré de cet acide, on se sert ordinairement de l'aréomètre Baumé, quoiqu'il soit souvent difficile de tenir compte de la température. Ainsi, de l'acide chlorhydrique marquant 26°,5 à l'aréomètre, et ayant pour densité 1,21, contient 42,43 d'acide réel sur 100 parties; lorsqu'il marque 24°,5 avec une densité de 1,192, il renferme 38,38 d'acide réel; s'il marque 22° à l'aréomètre avec une densité de 1,17, il contient 34,34 d'acide réel.

On pourrait établir le degré de concentration de cet acide en se rappelant que 100 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,192 saturent 506 gr. 4 de carbonate de soude sec, 1,507 gr. 2 de cristaux de soude et 728 gr. de carbonate de potasse. En combinant l'acide avec ces quantités de sel, on connaîtrait sa force. Il suffirait d'établir une simple proportion.

505. **Propriétés chimiques de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique est un acide très-énergique, rougissant fortement le papier de tournesol. Quand on expose à la lumière, même la plus faible, un flacon rempli de chlore et d'hydrogène à volumes égaux, une combinaison a lieu avec détonation et le flacon est brisé. Pour faire cette expérience, il faut préparer le mélange dans l'obscurité et entourer le flacon d'une feuille de papier ou d'un linge, jusqu'au moment où, ayant placé le flacon à la lumière, on fait tomber l'enveloppe. On peut effectuer la combinaison en enflammant le mélange. L'acide chlorhydrique n'est utilisable que par sa solution; dans les fabriques, on le considère comme un produit secondaire, obtenu dans la préparation du sulfate de soude, parce qu'il se forme en quantité beaucoup plus considérable que les besoins de l'industrie ne le commandent.

C'est un gaz indécomposable par la chaleur et la lumière solaire; une longue série d'étincelles électriques le décompose partiellement en chlore et en hydrogène. En général, les métalloïdes n'ont pas d'action sur lui. Beaucoup de métaux le décomposent tantôt

à froid et tantôt à une certaine température, il se forme un chlorure, et l'hydrogène devient libre. Ainsi le zinc, le fer sont attaqués à froid par cet acide.

Un caractère particulier permet de reconnaître l'acide chlorhydrique. Quand on approche d'un flacon plein d'acide chlorhydrique un bâton de verre trempé dans de l'ammoniaque, il se produit des vapeurs blanches très-intenses de chlorhydrate d'ammoniaque, facile à constater. En outre, l'acide chlorhydrique donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc ressemblant à du lait caillé, soluble dans l'ammoniaque.

506. **Impuretés de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique du commerce n'est presque jamais pur, souvent il est coloré en jaune par un peu de chlorure de fer dû à la réaction de l'acide chlorhydrique sur la fonte. Il contient aussi de l'acide sulfurique entraîné au milieu des vapeurs, de l'acide sulfureux engendré par l'action de l'acide sulfurique sur la fonte à une haute température, enfin il peut renfermer des matières salines appartenant à l'eau de dissolution. On y trouve encore du chlorure d'arsenic, lorsque l'acide sulfurique dont on se sert a été préparé avec les pyrites de fer.

On constate la présence de l'acide sulfurique dans l'acide chlorhydrique en y versant une dissolution de chlorure de baryum ; s'il y a de l'acide sulfurique, il se forme un précipité de sulfate de baryte insoluble. La présence de l'acide sulfureux peut être constatée à l'aide d'une dissolution de protochlorure d'étain qui est incolore; s'il y a de l'acide sulfureux, il se fait un précipité jaune de bichlorure d'étain. On pourrait aussi oxyder l'acide sulfureux en ajoutant un peu de chlore, et précipiter ensuite l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum.

On décèle la présence du fer dans l'acide en ajoutant d'abord un excès d'ammoniaque, puis en versant du sulfhydrate d'ammoniaque ; la liqueur verdit s'il y a quelque trace de fer ; au contraire, le fer se dépose à l'état de sulfure noir s'il y en a beaucoup. L'acide chlorhydrique ne doit pas décolorer une dissolution d'indigo ; s'il la décolore, c'est qu'il contient du chlore, de l'acide nitrique ou des nitrates. On reconnaît qu'il y a des sels dans l'acide chlorhydrique en faisant évaporer un peu de cet acide dans une capsule de platine. Le résidu, s'il y en a un, indique la présence des sels. S'il y avait des matières organiques, on le constaterait en faisant bouillir l'acide avec du chlorure d'or ; les matières organiques réduiraient l'or à l'état métallique.

507. **Purification de l'acide chlorhydrique.** — On purifie l'acide chlorhydrique du commerce en le distillant dans un ballon

de verre (fig. 131) et en recevant les vapeurs dans un autre ballon contenant un peu d'eau. Lorsqu'on a fait passer les deux tiers de l'acide chlorhydrique dans le ballon récepteur, on a un acide qui ne doit plus décolorer l'indigo ; on essaye de nouveau le liquide, s'il est nécessaire ; au besoin, on le fait bouillir pendant dix minutes pour chasser les vapeurs nitreuses et le chlore qui pourraient s'y trouver.

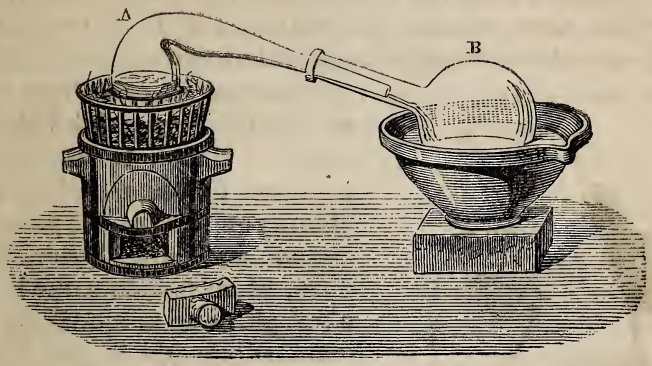

Fig. 131.

508. **Composition de l'acide chlorhydrique.** — On détermine la composition de l'acide chlorhydrique par deux procédés, l'un fondé sur la synthèse et l'autre sur l'analyse.

1° *Par la synthèse.* On prend un flacon A et un ballon B (fig. 132) ayant même capacité, préparés de telle manière que le col du ballon puisse s'adapter sur celui du flacon hermétiquement. On remplit le flacon de chlore sec et le ballon d'hydrogène également desséché, puis on adapte le ballon sur le flacon ; on agite le tout, de manière à faciliter le mélange ; on abandonne ensuite l'appareil à la lumière diffuse, en évitant le contact des rayons solaires.

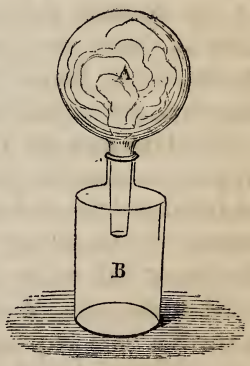

Fig. 132.

Lorsque la couleur verte du chlore a disparu, on expose le tout aux rayons solaires pendant quelques minutes. La réaction ayant été produite, on n'a plus à craindre d'explosion.

On démonte l'appareil sur la cuve à mercure et on constate que le gaz ne sort pas et que le mercure ne monte ni dans le ballon ni dans le flacon, ce qui prouve que l'hydrogène et le chlore, en se combinant, ont produit un composé gazeux qui a conservé le même volume à la même pression. L'ab-

sence de couleur indique la disparition du chlore. Pour voir si l'hydrogène a disparu entièrement, on fait passer un peu d'eau dans le flacon ; le gaz acide chlorhydrique est aussitôt absorbé, le mercure remplit à l'instant même le flacon, et l'eau introduite devient acide ; on en conclut que 1 volume d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume de chlore, forme 2 volumes de gaz acide chlorhydrique.

2° *Par l'analyse.* Pour faire l'analyse du gaz acide chlorhydrique, on introduit sous une cloche courbe, sur la cuve à mercure (fig. 133), un volume connu d'acide chlorhydrique, on y fait passer un morceau de potassium sec, puis on chauffe le métal à l'aide d'une lampe à alcool. Le potassium décompose l'acide en s'emparant du chlore ; on fait ensuite passer le gaz restant sous une éprouvette graduée, et on constate que le volume n'est plus que la moitié du volume employé et que le gaz n'est rien autre chose que de l'hydrogène ; on en conclut que 1 volume d'acide chlorhydrique contient $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.

Fig. 133.

Si de la densité de l'acide chlorhydrique 1,247 on retranche la demi-densité du gaz hydrogène 0,034, le reste représente sensiblement la demi-densité du chlore ; on en conclut encore que 1 volume d'acide chlorhydrique contient $\frac{1}{2}$ volume de chlore ; par conséquent, 1 volume d'acide chlorhydrique est formé de $\frac{1}{2}$ volume de chlore et de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène, sans condensation.

509. **Usages de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique, à cause de son prix peu élevé, est souvent employé dans les laboratoires et dans les arts, tantôt comme dissolvant, tantôt comme acide propre à préparer le chlore et les hypochlorites. C'est avec lui qu'on fabrique les chlorures d'étain, d'antimoine, le sel ammoniac, le chlorure de zinc, qui est employé pour désinfecter les bois et pour conserver les cadavres. L'acide chlorhydrique sert aussi dans la préparation de la garance pour dissoudre les matières sucrées. On en fait quelquefois usage, à la place de la crème de tartre, dans la teinture des laines. On en consomme un peu pour arrêter la fermentation de la colle forte, pour dissoudre les matières calcaires des os, de l'ivoire qu'on fabrique avec la dent d'éléphant ou d'hippopotame. On l'utilise pour épurer les

sables ferrugineux qu'on emploie dans les verreries, pour dissoudre les incrustations dans les bouilleurs, les conduits et les chaudières, pour faire le cirage anglais, pour essayer les manganèses, pour fabriquer l'eau régale qu'on consomme spécialement pour rendre solubles l'or, le platine et pour dissoudre divers minerais dans l'analyse chimique.

En médecine, l'acide chlorhydrique est regardé comme un excitant tonique, comme un fondant et un antiseptique; étendu d'une grande quantité d'eau, on l'emploie quelquefois dans les fièvres typhoïdes, dans la scarlatine, dans les maladies de foie et dans les affections de la peau. A l'état concentré, l'acide chlorhydrique est un caustique assez énergique.

EAU RÉGALE

510. **Historique.** — L'eau régale est un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. On lui a donné ce nom parce qu'elle a la propriété de dissoudre l'or, qu'on regardait autrefois comme le roi des métaux.

511. **Préparation.** — On peut préparer l'eau régale en mêlant ensemble de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique dans des proportions qui varient selon les usages : ainsi, pour 1 partie d'acide azotique on emploie bien 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique. Les formules qui servent à préparer l'eau régale varient beaucoup selon les applications.

512. **Propriétés de l'eau régale.** — L'eau régale est un liquide rougeâtre qui jouit particulièrement de la propriété de dissoudre l'or, le platine et les métaux précieux. Pour le démontrer, on prend deux matras, l'un contenant de l'acide chlorhydrique et l'autre de l'acide azotique; si l'on introduit dans chacun d'eux une feuille d'or, on voit qu'elles ne sont pas altérées; mais dès qu'on mêle les deux acides, les feuilles d'or se dissolvent immédiatement. L'action est plus vive lorsqu'on fait bouillir les deux liquides. On explique cette réaction en regardant le mélange des deux acides comme un composé qui donne naissance à du chlore et à de l'acide hypoazotique :

$$AzO^5,HO+HCl=2HO+AzO^4+Cl.$$

L'eau régale est un agent d'oxydation très-énergique, c'est une substance à la fois chlorurante et oxydante.

Mise en contact avec les métaux, elle les transforme en chlorures; placée en présence du soufre, elle le fait passer à l'état

d'acide sulfurique. On peut dire aussi qu'elle agit par l'acide azoteux qui se forme en même temps que le chlore :

$$AzO^5+2HCl=AzO^3+2HO+2Cl.$$

Or on sait que l'acide azotique mêlé d'acide azoteux est un oxydant plus énergique que l'acide azotique. Le chlore, en présence de l'eau, agit lui-même comme un oxydant en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique.

513. **Produits accessoires.** — Dans la préparation de l'eau régale il se forme toujours deux produits accessoires ; l'un a pour formule AzO^2Cl^2, analogue à l'acide hypoazotique par sa composition ; c'est pour cela qu'on l'appelle *acide hypochloroazotique ;* l'autre a pour formule AzO^2Cl ; il ressemble à l'acide azoteux AzO^3 ; on lui a donné le nom d'*acide chloroazoteux.*

514. **Usages de l'eau régale.** — L'eau régale sert à dissoudre l'or pour la dorure employée dans l'art céramique ; on en fait usage en teinture pour dissoudre l'étain et pour préparer un grand nombre de chlorures. Dans l'analyse chimique, on l'emploie pour attaquer certains minerais. En médecine, on en fait usage en dissolution contre certaines maladies.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE SOUFRE

515. **Historique.** — Le chlore forme avec le soufre cinq composés dont trois seulement sont connus à l'état de liberté : le *protochlorure de soufre* S^2Cl, le *bichlorure de soufre* SCl, le *chlorure intermédiaire* S^4Cl^3. Il existe encore deux chlorures de soufre : SCl^2, analogue à l'acide sulfureux, et SCl^3, analogue à l'acide sulfurique.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE ($S^2Cl=67,5$)

516. **Préparation.** — On obtient le protochlorure de soufre en faisant passer un courant de chlore sec sur du soufre fondu. Pour cela, dans un ballon A (fig. 134) on prépare du chlore, puis on le fait passer dans un flacon laveur B, de là on le fait arriver dans le tube C plein de chlorure de calcium, pour le dessécher, ensuite on le fait passer dans la cornue D sur du soufre fondu dont on maintient toujours la température au delà de 100° ; le liquide distille dans le récipient D' entouré d'eau froide. Pour le succès de l'opération, il faut que le chlore arrive lentement dans

la cornue, autrement il se formerait un mélange de protochlorure de soufre et de bichlorure. On considère l'opération comme terminée quand il ne reste plus que très-peu de soufre dans la cornue ;

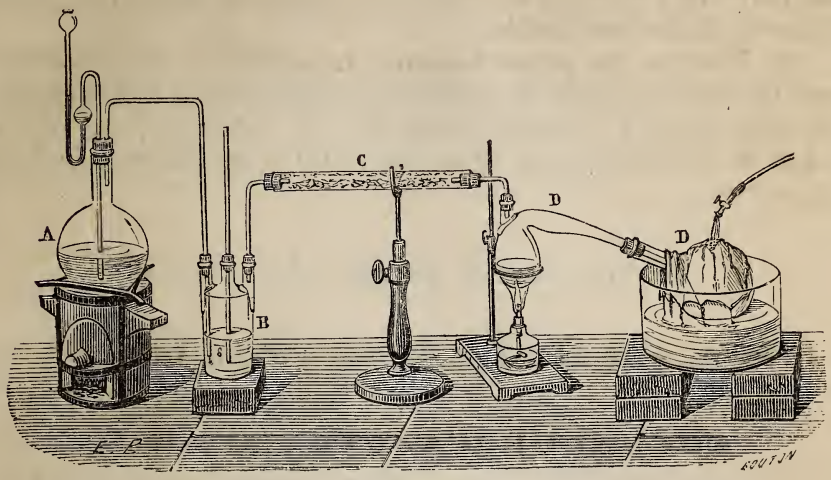

Fig. 134.

ensuite on distille le produit à une température qui ne doit pas dépasser 140° ; le soufre étant moins volatil que le chlorure de soufre, reste dans la cornue.

517. Propriétés du protochlorure de soufre. — Le protochlorure de soufre est un liquide rouge-orangé, d'une odeur désagréable ; il bout à 138°. Sa densité à l'état liquide est 1,687, et à l'état de vapeur 4,668. En contact avec l'eau, il se décompose, du soufre se sépare. En même temps, les acides chlorhydrique, sulfurique et sulfureux prennent naissance. Le protochlorure de soufre dissout le soufre, le sélénium et le phosphore ; au contraire, il se combine avec le chlore et forme du bichlorure de soufre. La plupart des métaux décomposent le protochlorure de soufre ; quelques-uns le décomposent avec détonation. Ainsi, lorsque sur un verre de montre on met quelques grammes de ce liquide avec un fragment de potassium, une détonation a lieu avec projection. Pour éviter tout accident, on doit faire l'expérience en mettant le métal à l'extrémité d'un long bâton. Lorsqu'on agite du protochlorure de soufre avec du mercure, la masse s'échauffe et finit par devenir incandescente, en laissant dégager d'abondantes vapeurs ; il se forme du sulfure et du chlorure de mercure. En contact avec l'acide azotique à froid, il est attaqué avec violence et quelquefois avec projection. Avec le gaz ammoniac sec, il forme

du chlorhydrate d'ammoniaque et donne lieu à un dépôt de soufre. Avec l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, il engendre en outre du sulfate et du sulfite d'ammoniaque. La réaction est prompte, une partie du produit se volatilise en formant une fumée rougeâtre, violacée, très-remarquable.

518. **Usages du protochlorure de soufre.** — Le protochlorure de soufre est employé particulièrement dans la vulcanisation du caoutchouc et comme dissolvant. En médecine, on en fait usage en dissolution dans l'eau contre les plaies gangréneuses ou cancéreuses.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE

Le chlore forme avec l'azote le *chlorure d'azote* $AzCl^3$.

CHLORURE D'AZOTE ($AzCl^3 = 120,5$)

519. **Historique.** — Le chlorure d'azote a été découvert par Dulong en 1812.

520. **Préparation.** — On obtient le chlorure d'azote en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. La dissolution se colore en jaune et peu après on voit se former des gouttelettes oléagineuses jaunes, qui tombent au fond de la dissolution. Une température de 20° à 25° favorise la formation de ce liquide :

$$AzH^3,HCl + 6Cl = 4HCl + AzCl^3.$$

Comme le chlorure d'azote est un liquide très-dangereux à manier, ordinairement, quand on veut le préparer, on verse dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule pleine de mercure, une dissolution saturée de sel marin ; on ajoute ensuite avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière qu'elle surnage ; puis on fait arriver dans la dissolution un courant de chlore. Les gouttelettes de chlorure d'azote tombent au fond de l'entonnoir au milieu de la dissolution de sel marin qui empêche que le chlorhydrate d'ammoniaque ne les décompose. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir en tenant bouchée l'extrémité du tube avec le doigt, puis on fait tomber le chlorure d'azote sur un verre de montre avec précaution.

521. **Propriétés du chlorure d'azote.** — Le chlorure d'azote

est un liquide oléagineux, jaunâtre, qui détone très-facilement, principalement au contact du phosphore, des huiles fixes, de la benzine, de l'essence de térébenthine. Presque tous les chimistes qui l'ont étudié ont été victimes de leur zèle. Dulong perdit un œil par suite d'une explosion.

522. **Usages du chlorure d'azote.** — Ce corps ne sert point; cependant il est utile de connaître son mode de formation, parce qu'il peut se produire lorsqu'on fait réagir du chlore sur un sel ammoniacal, et donner lieu à de graves accidents.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE

523. **Historique.** — Le chlore forme avec l'oxygène une foule de combinaisons; on en connaît cinq qui sont bien définies, savoir : l'*acide hypochloreux* ClO, l'*acide chloreux* ClO^3, l'*acide hypochlorique* ClO^4, l'*acide chlorique* ClO^5, l'*acide perchlorique* ClO^7.

Le chlore a une très-grande affinité pour l'hydrogène; par suite, il en a peu pour l'oxygène : aussi tous les composés oxygénés du chlore sont peu stables, l'acide perchlorique est le seul qui soit assez stable. Mais de toutes ces combinaisons, deux sont importantes à connaître, ce sont : l'*acide hypochloreux*, qui entre dans la formation des chlorures décolorants, et l'acide chlorique, qui sert à former le chlorate de potasse et tous les composés oxygénés du chlore.

ACIDE HYPOCHLOREUX ($ClO = 43,5$)

524. **Préparation.** — On obtient l'acide hypochloreux en faisant passer un courant de chlore sur un oxyde métallique dans de certaines conditions. Si l'on opère à sec, il se fait un dégagement d'oxygène. Ainsi, quand on fait arriver un courant de chlore sur de la baryte bien desséchée, on obtient du chlorure de baryum, et de l'oxygène se dégage :

$$Cl + BaO = BaCl + O.$$

Mais si, au lieu d'opérer à sec, on fait agir le chlore avec le concours de l'eau à une basse température, on produit de l'acide hypochloreux :

$$2Cl + BaO = BaCl + ClO.$$

Ainsi un courant de chlore passant sur de la baryte produit du

chlorure de baryum et de l'hypochlorite de baryte. On obtiendrait le même résultat en remplaçant la baryte par de la potasse ou de la soude.

En traitant l'hypochlorite de baryte par de l'acide sulfurique faible, on devrait mettre l'acide hypochloreux en liberté; mais l'expérience démontre qu'on décompose ainsi l'hypochlorite en chlore et en une base qui s'unit à l'acide.

Ordinairement, pour avoir de l'acide hypochloreux on distille le mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux additionné d'un acide étendu; on obtient de l'acide hypochloreux en dissolution dans l'eau.

Le moyen le plus simple, d'après M. Balard, pour obtenir de l'acide hypochloreux, consiste à verser du chlore dans un flacon contenant de l'oxyde rouge de mercure (bioxyde), à agiter le mélange et à filtrer la liqueur quand elle est devenue incolore; on la distille dans le vide. Lorsqu'on agite le mélange, il se fait du chlorure de mercure et de l'acide hypochloreux, car le bioxyde de mercure, qui est une base très-faible, ne se combine pas avec l'acide hypochloreux. Le produit devient blanc, le bioxyde de mercure, qui était rouge, se décolore. Comme on emploie presque toujours du chlore en excès, il se fait en outre de l'oxychlorure de mercure, qui ne gêne en aucune manière la réaction. Gay-Lussac obtenait l'acide hypochloreux à l'état liquide en faisant passer un courant de chlore sec dans un tube contenant du bioxyde de mercure, et en recevant le liquide formé dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

525. **Propriétés physiques de l'acide hypochloreux.** — L'acide hypochloreux est un liquide d'une couleur rouge-foncé; il bout à 20°. En dissolution dans l'eau, il est coloré en jaune intense; l'eau en dissout les trois quarts de son poids. La densité de sa vapeur est égale à 2,997. A l'état de gaz il est dangereux, parce qu'il désorganise la peau.

526. **Propriétés chimiques.** — L'acide hypochloreux est un oxydant des plus énergiques; il donne toujours naissance à du chlore ou à de l'oxygène dans les combinaisons qu'il forme; en contact avec un corps oxygénable, il dégage du chlore; réciproquement, mis en présence d'un corps qui absorbe le chlore, il met en liberté de l'oxygène. Ainsi, quand on fait agir de l'acide hypochloreux sur de l'oxyde d'argent, il se forme du chlorure d'argent et de l'oxygène devient libre :

$$AgO+ClO=AgCl+2O.$$

Sa propriété caractéristique, c'est de décolorer les matières

colorantes en agissant sur elles par son chlore et par son oxygène; il décolore une solution de tournesol, d'indigo, de cochenille, transforme certains protoxydes en peroxydes. Par exemple, si dans une dissolution de manganate de potasse on fait agir de l'acide hypochloreux, un dédoublement a lieu, il se forme du bioxyde de manganèse et un chlorure.

Le perchlorure de fer est décoloré par l'acide hypochloreux, il se transforme en sesquioxyde de fer. Les sulfures, au contact de cet acide, deviennent des sulfates : ainsi, le sulfure noir de plomb, traité par l'acide hypochloreux, se change en sulfate de plomb qui est blanc.

Quand on met de l'acide hypochloreux en contact avec de l'acide oxalique, une réaction vive a lieu, de l'acide carbonique se dégage; on le constate en absorbant le gaz par de l'eau de chaux, du chlore se trouve mis en liberté.

527. **Usages de l'acide hypochloreux.** — A l'état isolé, l'acide hypochloreux n'a pas d'usage; mais à l'état de combinaison avec la potasse, la soude ou la chaux, c'est un des composés les plus employés pour décolorer les matières végétales. C'est Berthollet qui le premier a reconnu les propriétés de cet acide. En faisant agir un alcali sur une dissolution de chlore, il constata que la matière qui en résultait avait la propriété de décolorer les étoffes. Comme c'est à Javelle, près Paris, qu'on prépara pour la première fois sur une grande échelle de l'hypochlorite de potasse, en faisant arriver du chlore dans une dissolution de potasse, on donna à ce liquide le nom d'*eau de Javelle*. Mais ce liquide, qui n'était qu'un mélange d'hypochlorite et de chlorure, n'aurait pas rendu le service qu'on pouvait en attendre, à cause des difficultés que présentait le volume, si un manufacturier n'avait constaté que l'hydrate de chaux en contact avec le chlore produisait un composé identique par ses propriétés, présentant cet avantage qu'il pouvait être transporté à l'état solide.

ACIDE CHLOREUX ($ClO^3 = 59,5$)

528. **Préparation.** — On peut obtenir de l'acide chloreux en chauffant dans un ballon de verre, au bain-marie, un mélange d'acide arsenieux, de chlorate de potasse fondu et d'acide azotique étendu d'eau; on obtient un gaz de couleur jaune verdâtre, soluble dans l'eau et ayant la propriété de tacher en jaune la peau.

529. **Propriétés.** — En contact avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'iode, l'acide chloreux se décompose presque toujours

avec détonation. Ce gaz n'a pu être liquéfié. Il est sans usage.

ACIDE HYPOCHLORIQUE ($ClO^4 = 67,5$)

530. **Historique.** — L'acide hypochlorique a été découvert par Davy en 1814; on lui a donné successivement les noms d'*oxyde de chlore,* d'*acide chloreux* et enfin d'*acide hypochlorique.*

531. **Préparation.** — Pour obtenir l'acide hypochlorique, on chauffe à la lampe ou au bain-marie, dans un tube de verre résistant, un mélange de chlorate de potasse fondu et d'acide sulfurique concentré. On adapte à cet appareil un tube abducteur qui vient plonger dans un flacon entouré d'un mélange réfrigérant. L'acide hypochlorique se dégage sous forme d'un gaz jaune et vient se condenser dans le flacon.

532. **Propriétés.** — L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé qui bout à 20°; on ne peut pas le mettre en contact avec le mercure, parce que ce dernier le décompose instantanément. L'eau en dissout environ vingt fois son volume. Ce corps détonant avec violence, ne doit être préparé qu'avec de grandes précautions. Il est sans usage.

ACIDE CHLORIQUE ($ClO^5 = 75,5$)

533. **Historique.** — L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par Gay-Lussac.

534. **Préparation.** — On obtient l'acide chlorique en décomposant un chlorate par un acide qui s'empare de la base.

On pourrait préparer l'acide chlorique en versant de l'acide sulfurique sur du chlorate de baryte, il se formerait un sulfate de baryte insoluble et une dissolution d'acide chlorique. Il suffirait de filtrer la liqueur et de la concentrer sous le récipient de la machine pneumatique à une basse température; mais la préparation du chlorate de baryte est longue et difficile.

On obtient plus rapidement l'acide chlorique en décomposant le chlorate de potasse dissous dans l'eau bouillante par l'acide hydrofluosilicique. Il se forme un hydrofluosilicate de potasse insoluble; on filtre la liqueur. Comme on ajoute toujours un excès d'acide hydrofluosilicique, on verse ensuite dans le mélange un peu d'eau de baryte, il se forme à la fois un hydrofluosilicate de baryte insoluble et du chlorate de baryte soluble; on filtre la liqueur et on ajoute un peu d'acide sulfurique pour décomposer

le chlorate de baryte; on filtre de nouveau et on concentre l'acide chlorique à une douce chaleur, en ayant soin d'arrêter l'opération quand la liqueur commence à jaunir.

535. **Propriétés de l'acide chlorique.** — L'acide chlorique est un liquide sans odeur, rougissant la teinture de tournesol et finissant par la décolorer. C'est un agent d'oxydation très-énergique. Quand on verse de l'alcool sur de l'acide chlorique, on engendre de l'aldéhyde ou de l'acide acétique, par suite de l'oxydation qui se produit. Avec de l'acide chlorique pur on enflamme de l'alcool; un papier imprégné de cet acide charbonne.

Lorsqu'on verse de l'acide azotique sur du chlorate de potasse, l'acide chlorique est mis en liberté; mais il se détruit rapidement en donnant naissance à du chlore et à de l'oxygène. Si l'on opère à une basse température, en ajoutant au mélange un peu d'acide arsenieux, l'acide chlorique formé cède de son oxygène à l'acide arsenieux qui se transforme en acide arsénique. Chauffé brusquement, l'acide chlorique se décompose en oxygène, en acide perchlorique et en chlore, ou en oxygène et en acide chloreux, selon les circonstances.

536. **Usages.** — L'acide chlorique libre n'a pas d'usage, mais combiné avec la potasse, il sert comme oxydant, et avec la baryte, il est employé dans la pyrotechnie pour produire des feux verts. On l'indique toujours comme réactif de la potasse, parce qu'il forme avec elle un sel très-peu soluble dans l'eau froide.

ACIDE PERCHLORIQUE ($ClO^7 = 91,5$)

537. **Historique.** — La découverte de l'acide perchlorique a été faite par le comte Frédéric Stadion; mais ce sont MM. Sérullas et Gay-Lussac qui en déterminèrent la composition.

538. **Préparation.** — On obtient l'acide perchlorique par un procédé analogue à celui qui sert à la préparation de l'acide chlorique. Il suffit pour cela de remplacer le chlorate de potasse par le perchlorate. Ce dernier s'obtient en chauffant un peu de chlorate de potasse; comme le perchlorate est beaucoup moins soluble dans l'eau que le chlorate, on peut les séparer assez facilement.

539. **Propriétés.** — L'acide perchlorique est un acide solide, soluble dans l'eau; il rougit fortement le papier de tournesol. Cet acide se volatilise à 140°. Au rouge vif, il se décompose en chlore et en oxygène. A froid, il ne réagit pas sur l'acide sulfureux. C'est un acide plus stable que l'acide chlorique.

540. **Usages.** — L'acide perchlorique n'a pas d'usage; on l'indique parmi les réactifs de la potasse, parce que le perchlorate de potasse est très-peu soluble dans l'eau.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE BROMHYDRIQUE ($HBr = 81$)

541. **Préparation.** — On ne pourrait pas préparer l'acide bromhydrique en traitant le bromure de sodium par l'acide sulfurique; on produirait bien du sulfate de soude et de l'acide bromhydrique, mais il se ferait de l'acide sulfureux et du brome, parce que l'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique :

$$HBr + SO^3 = SO^2 + HO + Br.$$

On obtient l'acide bromhydrique en décomposant par une petite quantité d'eau du bromure de phosphore, il se forme de l'acide phosphoreux solide et de l'acide bromhydrique gazeux :

$$PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr.$$

On peut faire l'expérience de la manière suivante : dans un tube deux fois recourbé (fig. 135) on place en B quelques petits morceaux de phosphore, puis on remplit la partie BC de petits morceaux de verre; on adapte un tube abducteur qui se rend sous une éprouvette sur la cuve à mercure. Cela fait, on verse un peu de brome en A et on ferme le tube, puis on le chauffe légèrement; le brome se volatilise et vient rencontrer en B le phosphore; il se forme du bromure de phosphore, lequel, au contact de l'eau dont on a imbibé les mor-

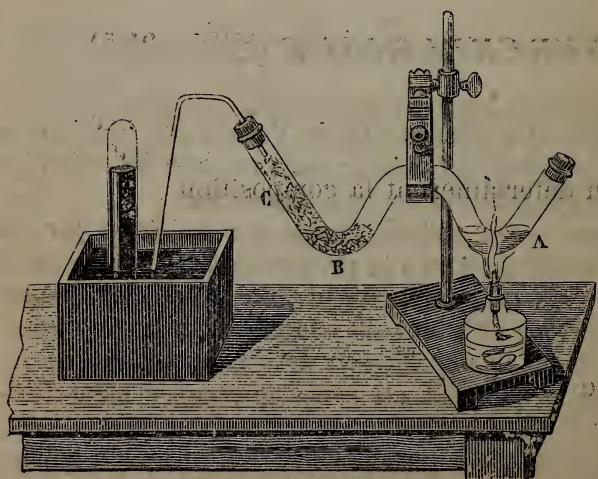

Fig. 135.

ceaux de verre, se décompose, le phosphore s'empare de l'oxygène et le brome s'unit à l'hydrogène pour faire de l'acide bromhydrique qui se rend sous l'éprouvette.

542. **Propriétés de l'acide bromhydrique.** — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, fumant à l'air. Quand on fait arriver du chlore dans ce gaz, il le décompose en s'emparant de son hydrogène, et le brome devient libre sous forme d'une vapeur brune; mais si le chlore était en excès, il se ferait du chlorure de brome. L'acide bromhydrique est très-soluble dans l'eau; une dissolution concentrée répand des fumées à l'air. Sa densité est 2,731. Ce gaz jouit des mêmes propriétés chimiques que l'acide chlorhydrique.

543. **Composition.** — On fait l'analyse et la synthèse de l'acide bromhydrique comme on a fait celles de l'acide chlorhydrique. On trouve ainsi que l'acide bromhydrique est formé de volumes égaux de vapeur de brome et d'hydrogène.

544. **Usages.** — L'acide bromhydrique pourrait servir aux mêmes usages que l'acide chlorhydrique, si le brome était aussi abondant que le chlore.

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'OXYGÈNE

545. **Historique.** — Le brome, à cause de son analogie avec le chlore, doit se combiner avec l'oxygène; cependant jusqu'ici on ne connaît bien que l'*acide bromique* BrO^5,HO.

ACIDE BROMIQUE ($BrO^5,HO=129$)

546. **Préparation.** — On obtient l'acide bromique en décomposant une dissolution chaude de bromate de baryte par de l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de baryte insoluble et de l'acide bromique en dissolution. On filtre la liqueur, on l'évapore à une douce chaleur et sous le récipient de la machine pneumatique.

Le bromate de baryte se prépare à l'aide du bromate de potasse. Pour cela, dans une dissolution concentrée de potasse on fait tomber goutte à goutte du brome jusqu'à ce qu'il refuse à se dissoudre, puis on fait bouillir la liqueur. Par le refroidissement, on a des cristaux de bromate de potasse. Pour avoir le bromate de baryte on fait un mélange à chaud d'une dissolution de bromate de potasse et d'acétate de baryte; une décomposition a lieu.

et, par le refroidissement, on obtient des cristaux de bromate de baryte.

547. **Propriétés.** — L'acide bromique est un liquide incolore, inodore, d'une saveur acide. Avec les bases il forme des bromates analogues aux chlorates. La chaleur décompose l'acide bromique, comme l'acide chlorique, en oxygène et en brome. Cet acide est un corps comburant très-énergique.

548. **Usages.** — L'acide bromique n'a pas d'usage.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE IODHYDRIQUE (HIo = 127)

549. **Préparation.** — On obtient l'acide iodhydrique à l'état de gaz en chauffant dans une cornue ou dans un tube de verre (fig. 136) un mélange d'eau, de phosphore et d'iode, et en recevant le gaz qui se dégage dans un récipient refroidi. Selon

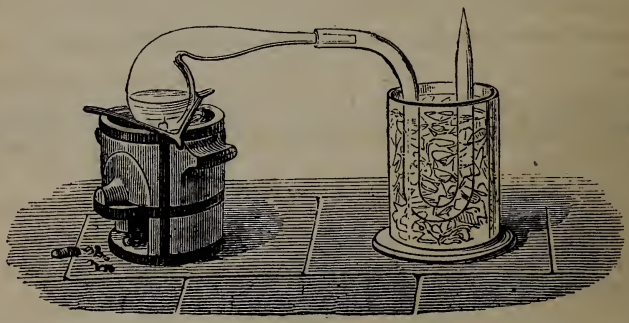

Fig. 136.

M. H. Sainte-Claire Deville, 1 partie de phosphore et 12 d'iode donnent toujours lieu au dégagement de ce gaz. Dans cette opération, l'eau absorbe d'abord tout l'acide iodhydrique qui se forme; mais lorsqu'elle en est saturée, l'iodure de phosphore qui a pris naissance se décompose au contact de l'eau, il se produit de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique qui se dégage :

$$PhIo^3,3HO = PhO^3 + 3HIo.$$

Comme l'acide iodhydrique attaque le liége, on soude le tube abducteur à la cornue.

550. **Propriétés physiques de l'acide iodhydrique.** —

L'acide iodhydrique, qu'on désigne encore sous le nom d'*acide hydriodique*, est un gaz incolore qui fume à l'air. Sa saveur est acerbe et astringente, son odeur est forte et irritante. Il a pour densité 4,443 ; comme les acides chlorhydrique et bromhydrique, il est très-soluble dans l'eau, c'est à cause de cela que dans sa préparation on met peu d'eau. L'acide iodhydrique a la propriété de dissoudre beaucoup d'iode, et la dissolution est d'un brun foncé ; il est moins stable que l'acide bromhydrique, qui lui-même l'est moins que l'acide chlorhydrique. On ne peut pas recueillir ce gaz sur le mercure qui le décompose.

551. **Propriétés chimiques.** — L'acide iodhydrique en dissolution dans l'eau se décompose à l'air en iode et en eau. On constate ce fait par la décoloration de la dissolution ; l'iode, en se déposant, forme des cristaux. Quand on fait arriver dans une dissolution de cet acide de l'oxygène, du chlore, du brome, une décomposition a lieu, il se forme des vapeurs violettes d'iode. L'acide iodhydrique précipite l'azotate d'argent en blanc jaunâtre ; le précipité se fonce sous l'influence de la lumière ; mais il est peu soluble dans l'ammoniaque. Cet acide ne colore pas en bleu l'amidon comme l'iode ; toutefois, si l'on fait arriver dans la dissolution une bulle ou deux de chlore, l'iode devient libre et la coloration a lieu. Un excès de chlore donnerait naissance à du chlorure d'iode qui ne colore pas l'amidon.

552. **Composition de l'acide iodhydrique.** — On ne pourrait pas faire l'analyse de cet acide en chauffant le gaz sous une cloche courbe avec du potassium sur la cuve à mercure, parce que ce dernier décompose à froid l'acide iodhydrique ; mais on fait l'analyse à l'aide des densités. On a trouvé de cette manière que 1 volume d'acide iodhydrique est formé de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur d'iode.

553. **Usages de l'acide iodhydrique.** — L'acide iodhydrique n'entre jusqu'ici dans aucune application. On a écrit qu'il était un excellent réactif des sels de palladium ; mais comme ces sels s'obtiennent avec difficulté à l'état de pureté, on doit accepter cette affirmation avec réserve.

ACIDE IODIQUE ($IoO^5,HO = 175$)

554. **Préparation.** — On peut obtenir de l'acide iodique en chauffant dans un matras de l'iode avec de l'acide azotique fumant. Quand tout l'iode a disparu, on laisse refroidir la liqueur, qui donne de l'acide iodique en dissolution et sous forme de cristaux.

Si l'acide azotique contenait des vapeurs rutilantes, il se ferait une réduction de l'acide iodique.

On prépare plus facilement l'acide iodique en chauffant dans un ballon de verre une dissolution de chlorate de potasse et d'iode avec une très-petite quantité d'acide azotique. Sous l'influence de la chaleur, l'acide azotique détermine la formation de l'acide chlorique, qui oxyde l'iode et le fait passer à l'état d'acide iodique, lequel, à son tour, s'unit à la potasse et constitue de l'iodate de potasse ; le chlore se dégage à l'état de gaz. Lorsque l'iode a disparu, on verse dans la liqueur une dissolution de chlorure de baryum ou d'azotate de baryte ; une décomposition a lieu ; par le refroidissement, on obtient des cristaux d'iodate de baryte, qu'on sépare et qu'on décompose par l'acide sulfurique. La liqueur filtrée abandonne peu à peu des cristaux d'acide iodiqué.

555. **Propriétés physiques.** — L'acide iodique est un acide solide, cristallisable. Il est très-avide d'eau, attire l'humidité et se résout facilement en une matière soluble. C'est un corps insoluble dans l'alcool absolu, mais soluble dans l'alcool étendu.

556. **Propriétés chimiques.** — L'acide iodique se décompose à une chaleur de 250° environ en vapeur d'iode et en oxygène ; il décolore les couleurs végétales et cède facilement son oxygène, comme les acides oxygénés du chlore ; si les produits de la réaction sont gazeux, la décomposition se fait avec détonation et lumière.

557. **Composition de l'acide iodique.** — On a déterminé sa composition par l'analyse de l'iodate de potasse. L'acide iodique cristallisé contient un équivalent d'eau ; sa formule est IoO^5,HO.

558. **Usage.** — L'acide iodique n'a pas d'usage.

ACIDE PERIODIQUE ($IoO^7 = 182$)

559. **Préparation.** — L'acide periodique est extrait du periodate d'argent qu'on traite par l'eau distillée. Il se présente sous forme de cristaux. C'est un acide sans usage.

IODURE D'AZOTE ($AzIo^3 = 392$)

560. **Préparation.** — On réduit de l'iode en poudre, puis on verse dessus de l'ammoniaque ; on effectue le mélange très-rapidement et on filtre la liqueur ; l'iodure d'azote reste sur le filtre

sous forme de poudre noire, on le lave convenablement et on le fait sécher à l'air sur une feuille de papier.

Comme cette préparation est dangereuse, on ne doit opérer que sur un ou deux grammes à la fois, et placer le produit sur plusieurs feuilles de papier pendant qu'il est humide.

561. **Propriétés.** — L'iodure d'azote est une substance solide qui détone au moindre frottement lorsqu'elle est sèche ; une barbe de plume suffit pour produire l'explosion ; il se développe alors des vapeurs violettes d'iode. On pourrait empêcher la détonation pendant sa préparation en mélangeant la matière avec des grains de sable, de la farine ou de la sciure de bois. Cependant ce corps détone encore quelquefois même humide. L'iodure d'azote a une grande analogie avec le chlorure d'azote par ses propriétés ; toutefois il est solide à la température ordinaire, tandis que le chlorure est liquide.

562. **Usage.** — L'iodure d'azote n'a aucun usage ; mais il peut se produire dans certaines réactions et, par suite, donner lieu à des accidents.

FLUOR (Fl = 19)

563. **Historique.** — Le *fluor* ou *phtore*, ainsi nommé du mot grec φθειρω, "je détruis," parce qu'il engendre un gaz qui corrode tous les corps renfermant de la silice, n'a pu être isolé jusqu'ici. Quand on veut le séparer à l'état de pureté, on s'aperçoit promptement qu'il attaque les vases dont on se sert. Comme il existe dans le fluorure de calcium, on a essayé de le préparer dans un vase formé de fluorure de calcium et de le recueillir dans une éprouvette de même substance ; mais des appareils de ce genre ne peuvent servir à cause de leur fragilité.

On a pensé à décomposer par la chaleur le fluorure de mercure, comme on décompose l'oxyde d'argent ; mais le plus souvent le fluorure de mercure est hydraté, il donne par sa décomposition de l'acide fluorhydrique ; en outre le fluorure de mercure est volatil, il se vaporise par la chaleur et altère les appareils, de là une cause d'erreur. On a conseillé l'emploi du fluorure d'argent, qui n'est pas volatil ; mais ce sel est humide ou sec. S'il est humide, il engendre de l'acide fluorhydrique ; s'il est sec, il ne produit aucune réaction, il est inaltérable. On pourrait prendre le fluorure d'or ou de platine ; mais ces composés n'existent pas. M. Frémy a cherché à décomposer un fluorure par la pile ; mais les vases dans lesquels il a opéré ont toujours été attaqués. Les fils de platine sont corrodés.

On ne connaît le fluor que par les propriétés de ses composés.

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE FLUORHYDRIQUE (HFl = 20)

564. **Historique.** — On trouve dans la nature un minéral phosphorescent ayant la forme d'un cube octaédrique. Sa nuance est tantôt verte et tantôt violette. Ce minéral sert à faire des dessus de cheminée, des vases de toute nature ; on l'emploie aussi pour provoquer la fusion des laitiers siliceux. On lui a donné les noms de *spath fluor,* c'est-à-dire de pierre qui fait couler, de *fluorure de calcium.* Quand on connut l'acide sulfurique, on le fit réagir sur ce minéral et on constata, par le papier de tournesol, qu'il donnait lieu au dégagement d'un acide. Scheele, en examinant la nature du sel formé, constata qu'on obtenait du sulfate de chaux et un acide qu'il put recueillir sur le mercure; mais le dépôt qui se formait à l'intérieur de l'éprouvette était blanc et le verre était corrodé. On appela cet acide *acide hydrofluorique, acide fluorique*, *acide hydropthorique* et enfin *acide fluorhydrique,* nom qu'il a aujourd'hui.

565. **Préparation de l'acide fluorhydrique.** — On prépare l'acide fluorhydrique dans des vases de plomb, parce qu'il attaque le verre, la porcelaine et presque tous les métaux. Pour cela, on se sert d'une cornue formée de deux pièces A et B (fig. 137). Dans la capsule A, qui forme la base de la cornue, on met du spath fluor réduit en poudre, on ajoute ensuite peu à peu de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la matière soit parfaitement humectée; on agite le mélange avec une spatule de platine ou de plomb, parce que ces métaux ne sont pas attaqués par l'acide ; on adapte les pièces de l'appareil et on lute les jointures avec un ciment argileux. Cela fait, on chauffe la cornue au feu de charbon ou mieux au bain de sable. Le gaz se

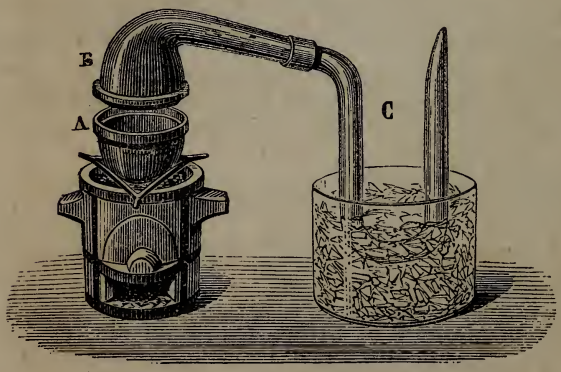

Fig. 137.

condense dans le récipient C entouré de glace. On conserve aujourd'hui l'acide fluorhydrique dans des flacons de caoutchouc qui ne sont pas attaqués par cet acide, et on bouche les appareils avec des bouchons de même substance. L'acide fluorhydrique ainsi obtenu n'est jamais pur, il renferme presque toujours de la silice, parce qu'il attaque les matières siliceuses sous quelque forme qu'elles soient.

On peut utiliser, pour préparer l'acide fluorhydrique, le minéral qu'on trouve dans le Groënland, et qui est connu sous le nom de *créolithe*. C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium. Il suffit de décomposer par la chaux cette substance pour avoir du fluorure double de sodium et de calcium qu'on traite ensuite par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de chaux, du sulfate de soude et de l'acide fluorhydrique qui se dégage. Gay-Lussac et Thénard, qui ont indiqué le mode de préparation, ont recommandé surtout de se servir de gants huilés pour éviter les accidents; aujourd'hui on emploie avec plus de commodité des gants de caoutchouc, et on se sert presque toujours d'un vase de fonte contenant une cornue de plomb dans laquelle on met les matières premières.

566. **Propriétés physiques de l'acide fluorhydrique.** — L'acide fluorhydrique est un gaz liquide à la température de 0°, tandis que l'acide chlorhydrique n'est liquide qu'à — 60° environ. Il répand à l'air des fumées blanches, épaisses. Comme l'acide chlorhydrique, il est très-avide d'eau. On n'a pas pu le congeler. Sa densité à l'état liquide est 1,06.

567. **Propriétés chimiques.** — Quand on fait passer de l'acide fluorhydrique dans un tube de porcelaine contenant un métal chauffé au rouge, une décomposition a lieu; il se forme un fluorure, et de l'hydrogène se dégage. Il n'y a que l'or, le platine et le plomb qui ne décomposent pas cet acide.

568. **Action sur l'économie animale.** — L'acide fluorhydrique exerce une action très-énergique sur l'économie animale; il détruit les tissus ou les corrode très-rapidement. Une goutte de cet acide sur la peau, la brûle; c'est à cause de cela que les vapeurs d'acide fluorhydrique sont très-dangereuses. Il suffit, en effet, de piquer un animal avec une aiguille trempée dans cet acide pour occasionner la mort.

L'acétate d'ammoniaque est regardé comme le meilleur remède contre ses effets toxiques.

569. **Différence d'action des fluorures, des chlorures, des bromures et des iodures.** — Il existe une différence caractéristique entre les composés que forme l'acide fluorhydrique et

ceux qu'engendrent les autres acides analogues. En effet, les chlorure, bromure et iodure d'argent sont insolubles dans l'eau, le fluorure d'argent est au contraire soluble; les chlorure, bromure et iodure de calcium sont solubles dans l'eau, le fluorure de calcium y est insoluble; le fluorure d'aluminium est fixe, tandis que le chlorure d'aluminium est volatil.

570. **Composition de l'acide fluorhydrique.** — Le spath fluor, dont on se sert pour préparer l'acide fluorhydrique, n'est pas bien connu; par suite, les réactions par lesquelles on explique le dégagement de cet acide pourraient bien n'être pas aussi simples que celles qu'on indique ordinairement. Ce qu'on désigne sous le nom d'acide fluorhydrique peut contenir de l'oxygène. En effet, le fluorure de calcium ou spath fluor est regardé comme composé de 20 parties de calcium et de 19 d'un corps étranger qu'on appelle fluor; mais il ne serait pas impossible que ces 19 parties fussent un composé de 8 d'oxygène et de 11 de fluor, de sorte que, dans cette hypothèse, l'acide fluorhydrique serait de l'*acide oxyfluorique;* par suite, le fluorure de calcium serait une combinaison de chaux et d'acide oxyfluorique. Les deux manières de voir sont possibles, puisqu'on ne peut pas vérifier la composition du fluorure de calcium par la synthèse. En admettant cette double hypothèse, quand on prépare l'acide fluorhydrique en traitant le fluorure de calcium par l'acide sulfurique, on peut dire qu'il se forme du sulfate de chaux et de l'acide fluorhydrique, ou du sulfate de chaux et de l'acide oxyfluorique; le spath fluor étant regardé comme du fluate d'oxyde de calcium :

$$CaFl+SO^3,HO=CaO,SO^3+HFl$$

$$\text{ou } CaO,FlO+SO^3,HO=CaO,SO^3+FlO,HO.$$

Si l'on faisait passer de l'hydrogène sur du fluorure de plomb, on aurait encore de l'acide oxyfluorique et du plomb, en admettant que le fluorure de plomb soit un fluate d'oxyde de plomb :

$$FlO,PbO+H=FlO,HO+Pb.$$

On attribue à l'acide fluorhydrique la même composition en volume qu'à l'acide chlorhydrique.

571. **Usages de l'acide fluorhydrique.** — Dans les laboratoires, on se sert quelquefois de l'acide fluorhydrique pour faire des analyses de silicates. Ainsi, quand on a un silicate à base de potasse, il peut être utile d'enlever la silice sous forme de fluorure de silicium gazeux. Dans l'industrie, on fait usage de cet acide pour graver sur verre, tantôt sous la forme de gaz et tantôt

sous la forme d'une dissolution. Pour cela, on coule sur du verre une dissolution de cire préparée par exemple en fondant de la cire dans de l'essence de térébenthine, puis, à l'aide d'une pointe, on trace les caractères et on soumet le verre soit à l'action de la vapeur de l'acide fluorhydrique, soit à l'action de la dissolution; partout où le verre n'est pas recouvert de cire, il est attaqué par l'acide. Ce mode de gravure amincit le verre; cependant, c'est de cette manière qu'on grave les étiquettes sur flacon.

M. Kessler a utilisé l'acide fluorhydrique pour faire des objets d'art sur verre. Supposons deux lames de verre soudées l'une sur l'autre, la première épaisse, incolore et transparente, l'autre, au contraire, mince et de couleur rouge par exemple. Il est évident qu'on pourrait produire des dessins en usant le verre rouge à la meule, mais ce mode d'enlevage n'est pas très-commode. On doit à M. Kessler le procédé suivant :

On trace le dessin sur une pierre lithographique, on charge ensuite la pierre d'encre grasse, on en prend l'épreuve avec une feuille de papier; cela fait, on presse contre le verre le papier qui laisse dessus une dose d'encre suffisante; on enlève avec de l'eau la partie du papier non gravée et on expose la lame de verre à l'action de la vapeur d'acide fluorhydrique. Partout où le papier est enlevé, le verre se trouve attaqué.

Dans les laboratoires, on reproduit l'expérience en mettant dans un vase de plomb du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, puis on recouvre le vase avec une feuille de verre sur laquelle on a tracé des caractères.

Ampère a fait essayer l'acide fluorhydrique comme remède contre le choléra; mais les essais ont été infructueux.

CYANOGÈNE ET SES COMPOSÉS

CYANOGÈNE (AzC^2, par abréviation $Cy = 26$)

572. **Historique.** — Un fabricant de couleurs de Berlin, préparant une série de sels minéraux, eut occasion de verser dans une dissolution d'un sel de sesquioxyde de fer un alcali; il obtint de la rouille, qu'il fit servir dès lors comme couleur minérale. Mais la nuance n'était pas toujours la même. Un jour il employa à cette préparation un alcali qui avait été calciné avec une matière animale, il eut alors un précipité verdâtre, et il constata qu'en traitant ce précipité par un acide, il formait un composé

bleu qu'il nomma *bleu de Prusse*. Ce bleu servit presque aussitôt à la coloration des papiers peints, on lui donna le nom de *bleu de Berlin*. Pendant longtemps on ignora la nature de ce bleu; on avait essayé de faire réagir sur lui des acides, comme l'acide sulfurique, mais sans résultat. Scheele eut l'heureuse idée de le mettre en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau; la matière fut alors décomposée, il se dégagea un gaz qui avait l'odeur des amandes amères, on l'appela *acide prussique*. Recherchant la nature de cet acide, il reconnut qu'en faisant brûler de l'hydrogène en présence de ce corps, il donnait lieu à la production d'acide carbonique; à cause de cela, il conclut que cet acide renfermait du carbone. On ne connaissait pas encore l'eudiomètre de Volta, Scheele obtenait l'acide prussique en dissolution dans l'eau. Gay-Lussac parvint à le recueillir à l'état sec; il déclara immédiatement que l'acide prussique n'était qu'un composé d'azote, de carbone et d'hydrogène; mais il eut l'heureuse idée de dire qu'il était formé d'hydrogène uni à un *radical* AzC^2 composé d'azote et de carbone jouant le rôle de corps simple. Cette découverte, qui date de 1814, est une de celles qui ont exercé le plus d'influence sur la chimie. Ce savant chimiste isola ce radical et lui donna le nom de *cyanogène*, des mots grecs κυανος, bleu, et γιγνομαι, je deviens, parce que le gaz cyanogène brûle avec une flamme bleu-pourpré.

573. **Préparation du cyanogène.** — On obtient le cyanogène en chauffant dans une cornue de verre (fig. 138) du cyanure de mercure ou prussiate de mercure bien desséché; le cyanure se décompose en cyanogène qu'on recueille sous une éprouvette sur la cuve à mercure, et en mercure qui se volatilise sur les parois du vase. C'est à Gay-Lussac qu'on doit ce mode de préparation. Scheele avait bien essayé de le produire avec le même corps; mais comme il n'avait pas eu la précaution de dessécher convenablement le cyanure de mercure, il eut un mélange de différents produits.

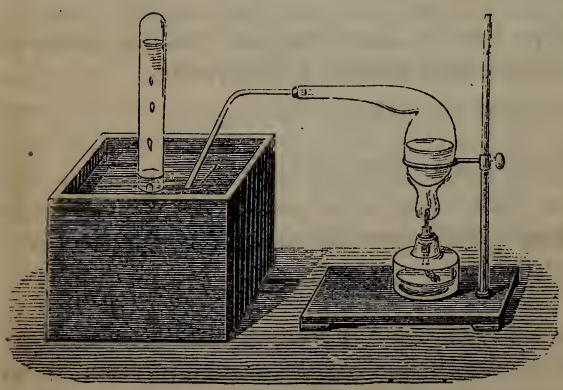

Fig. 138.

574. **Propriétés physiques du cyanogène.** — Le cyanogène est un gaz soluble dans l'eau et dans l'alcool ; à la température ordinaire, l'eau en dissout environ quatre fois son volume, et l'alcool vingt à vingt-cinq fois le même volume. Ce gaz peut éprouver des modifications isomériques. Quand on le prépare, il reste toujours dans la cornue une matière noire, solide, qui paraît avoir la même composition que le cyanogène ; cette matière est appelée *paracyanogène ;* elle présente la propriété singulière de donner du cyanogène lorsqu'on la chauffe à une température élevée. Sous ce rapport, elle ressemble au phosphore rouge, qui, porté à une certaine température, reproduit du phosphore ordinaire. Le cyanogène devient liquide à — 20° ; on peut l'obtenir dans cet état en chauffant doucement, dans une cornue de verre communiquant avec un récipient entouré de glace, un mélange de cyanure de potassium et de protochlorure de mercure ; le gaz se dégage et se liquéfie. Sa densité est 1,806.

575. **Propriétés chimiques du cyanogène.** — Le cyanogène brûle avec une flamme rosée composée de deux couches distinctes : la flamme extérieure est légèrement bleuâtre et la flamme intérieure est rosée. En brûlant, le cyanogène produit de l'acide carbonique qui louchit l'eau de chaux. Le cyanogène n'est pas décomposable par la chaleur, il a toutes les allures du chlore, du brome et de l'iode ; comme eux il s'unit aux métaux : ainsi, lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène sur du potassium chauffé au rouge, il se fait du cyanure de potassium.

576. **Composition.** — Lorsque, dans une éprouvette graduée, sur la cuve à mercure, on fait passer 2 volumes de cyanogène et 5 volumes d'oxygène, après le passage de l'étincelle électrique on trouve que le volume total n'a pas changé et qu'il est toujours égal à 7 volumes ; mais si l'on introduit sous l'éprouvette un peu de potasse, une absorption a lieu et le volume se réduit à 3. Par suite, 4 volumes se sont combinés à la potasse à l'état d'acide carbonique. Or on sait que 2 volumes d'acide carbonique représentent 1 équivalent de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone, donc 4 volumes d'acide carbonique représentent 2 équivalents de carbone. Sur les 3 volumes qui restent sous l'éprouvette, on peut en absorber 2 par le phosphore, et le volume restant est 1 volume d'azote correspondant à $\frac{1}{2}$ équivalent d'azote. Par conséquent, 2 volumes de cyanogène sont formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone, et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote ; sa formule est donc AzC^2.

577. **Usages du cyanogène.** — Le cyanogène à l'état libre ne sert pas dans l'industrie ; mais à l'état de combinaison avec les

métaux, il constitue les cyanures, qui jouent un grand rôle dans la fabrication des couleurs, dans la photographie et dans l'argenture galvanique.

Le cyanogène n'existe pas à l'état libre, parce que le carbone et l'azote ne peuvent jamais se combiner directement; mais il se produit toutes les fois que le carbone et l'azote libres, à l'état naissant, se trouvent en présence d'un alcali ou d'un métal alcalin à une température convenable. Quand on chauffe du potassium avec des matières capables de donner du charbon et de l'azote, on fait du cyanure de potassium. C'est d'après cette expérience qu'on a préparé en Angleterre, à Newcastle, pendant un certain temps, du cyanure double de potassium et de fer. On avait remarqué qu'en chauffant dans un tube du charbon mouillé dans une solution de potasse, on produisait du cyanure de potassium toutes les fois qu'on faisait arriver dessus un courant d'air suffisant; on avait constaté aussi que, dans les produits des hauts fourneaux, il se trouvait toujours du cyanure de potassium, ce qui devait être, puisqu'il y a des cendres de bois, du charbon et l'azote de l'air. On a donc songé à *aciérer* le fer en faisant intervenir dans sa carburation soit le cyanogène libre, soit le cyanure de baryum. MM. Margueritte et Caron ont fait une foule d'expériences à ce sujet.

ACIDE CYANHYDRIQUE ($HCy = 27$)

578. **Historique.** — Le cyanogène, en se combinant avec l'hydrogène, forme l'*acide cyanhydrique* appelé encore *acide prussique*, *acide hydrocyanique*. Sa découverte est due à Scheele; mais c'est Gay-Lussac qui le premier l'a obtenu à l'état de pureté.

579. **Préparation de l'acide cyanhydrique.** — On obtient l'acide cyanhydrique en faisant réagir les acides chlorhydrique ou sulfhydrique sur un cyanure ou sur le formiate d'ammoniaque.

1° *Sur un cyanure.* On prépare ordinairement cet acide en chauffant dans une cornue ou dans un ballon de verre (fig. 139) un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique. On fait passer le gaz sur des fragments de marbre et sur du chlorure de calcium, à l'effet d'absorber l'acide chlorhydrique qui peut échapper à la réaction et les vapeurs d'eau qui sont entraînées.

Si on veut l'avoir à l'état liquide, on le recueille dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

Dans cette réaction il se forme du chlorure de mercure et de l'acide cyanhydrique :

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy.$$

Si l'on versait trop d'acide chlorhydrique sur le cyanure de mercure, on n'obtiendrait que très-peu d'acide cyanhydrique,

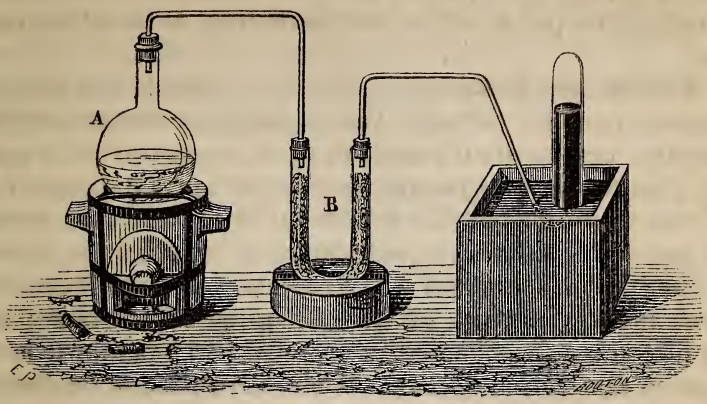

Fig. 139.

parce que cet acide, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :

$$H(AzC^2)+4HO=AzH^3+C^2HO^3,HO.$$

2° *Sur le formiate d'ammoniaque.* On peut produire de l'acide cyanhydrique en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du formiate d'ammoniaque. Vers 200°, le formiate se décompose en eau, qui s'unit à l'acide chlorhydrique, et en acide cyanhydrique :

$$HCl+AzH^3,C^2HO^3,HO=H(AzC^2)+HCl,4HO.$$

580. **Propriétés physiques de l'acide cyanhydrique.** — L'acide cyanhydrique est un liquide incolore qui bout à 26°. Sa densité est 0,69; celle de sa vapeur est 0,947. Il se solidifie à — 15°. Sa saveur est d'abord fraîche, puis brûlante comme celle des huiles essentielles. Il a une odeur caractéristique qui rappelle celle du kirsch, des noyaux de cerises, des amandes amères pilées ou des fleurs de pêcher. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

581. **Propriétés chimiques.** — L'acide cyanhydrique est un acide faible, qui est déplacé dans ses combinaisons par l'acide carbonique.

Il s'enflamme facilement et brûle, comme l'alcool, avec une flamme blanchâtre, en produisant de l'acide carbonique. C'est un acide qui s'altère promptement, le contact de la lumière ou de l'eau suffit pour le décomposer; en deux ou trois heures, il forme

de l'ammoniaque et de l'acide formique, et, par suite, il engendre du cyanhydrate et du formiate d'ammoniaque. L'acide cyanhydrique est un poison très-violent que l'on combat difficilement par l'ammoniaque ou par le chlore en dissolution, qui sont ses contre-poisons.

582. **Action des métaux.** — L'acide cyanhydrique peut s'unir directement avec les métaux. Ainsi, quand on chauffe de l'oxyde de mercure, de l'oxyde d'argent dans un courant d'acide cyanhydrique, il se forme du cyanure de mercure ou du cyanure d'argent ; l'action est quelquefois si vive qu'elle se fait avec incandescence ; mais avec l'oxyde de potassium, la réaction est beaucoup moins énergique. Lorsqu'on met en contact de l'acide cyanhydrique avec un sel d'argent, on obtient un précipité blanc qui se dissout lentement dans l'acide azotique, il faut chauffer le mélange pour que la dissolution ait lieu. Ce caractère permet de distinguer le cyanure d'argent d'avec le chlorure, qui est insoluble dans l'acide azotique. On reconnaît toujours la présence de l'acide cyanhydrique lorsque, versant une dissolution de sulfate de fer avec un peu de potasse dans un acide, on obtient un précipité de bleu de Prusse quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique.

583. **Composition de l'acide cyanhydrique.** — Pour faire l'analyse de l'acide cyanhydrique, on introduit sous une cloche courbe (fig. 140) un certain volume d'acide cyanhydrique à l'état de gaz, puis on fait passer dans l'intérieur un poids connu de potassium. On chauffe le métal et on constate que le volume diminue de moitié, et que le résidu est de l'hydrogène pur.

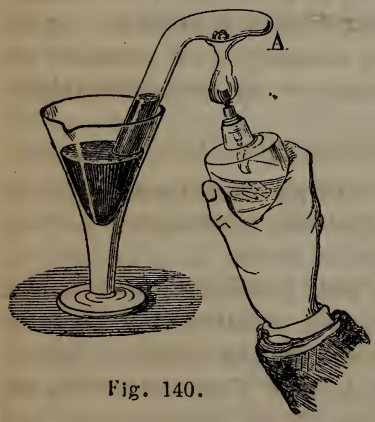

Fig. 140.

A l'aide des densités on peut aussi fixer sa composition. En effet, si à la demi-densité de l'hydrogène on ajoute la demi-densité du cyanogène, on obtient un nombre qui représente sensiblement la densité de la vapeur d'acide cyanhydrique. On en conclut que 1 volume d'acide cyanhydrique est formé de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène. Si l'on voulait connaître les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote contenues dans un volume donné d'acide cyanhydrique, on le décomposerait par les procédés de l'analyse des matières organiques.

584. **Usages de l'acide cyanhydrique.** — On a essayé

l'acide cyanhydrique pour pêcher la baleine. On introduisait avec le harpon du cyanure de potassium et un acide dans le corps de l'animal; on donnait ainsi naissance à de l'acide cyanhydrique; l'animal périssait au bout de peu de temps. En dissolution dans l'eau, on l'a employé dans les maladies de poitrine. C'est un corps très-dangereux à cause de son effet toxique. On le considère généralement comme un sédatif du système nerveux.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE

Le cyanogène se combine indirectement avec l'oxygène et forme trois composés acides, savoir : l'*acide cyanique* CyO,HO, l'*acide fulminique* $Cy^2O^2,2HO$ et l'*acide cyanurique* $Cy^3O^3,3HO$.

ACIDE CYANIQUE ($CyO,HO = 43$)

585. **Historique.** — L'acide cyanique a été découvert par Vauquelin en 1818. C'est Wœhler qui en détermina le premier la composition en 1822.

586. **Préparation.** — On obtient de l'acide cyanique à l'état de cyanate, soit en faisant réagir le cyanogène sur un carbonate alcalin, soit en chauffant un cyanure alcalin avec un oxyde énergique comme l'oxyde de plomb, le bioxyde de manganèse; mais on ne peut pas dégager l'acide cyanique de ces combinaisons sans en altérer la composition.

Pour l'avoir à l'état de gaz, il faut chauffer un mélange d'acide urique et d'oxyde de mercure ou de chlorate de potasse en excès. On recueille le liquide dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

587. **Propriétés physiques.** — L'acide cyanique est un liquide incolore, d'une odeur piquante, excitant le larmoiement; il est très-corrosif et produit de fortes brûlures sur la peau.

588. **Propriétés chimiques.** — L'acide cyanique n'est pas inflammable; il est peu stable; à une température de quelques degrés au-dessus de zéro, il se transforme avec détonation en un corps blanc appelé *acide cyanurique.*

589. **Usages de l'acide cyanique.** — L'acide cyanique n'a pas d'usage; mais dans les réactions il peut se former. Ce qui a attiré l'attention des chimistes sur ce corps, c'est le cyanate d'ammoniaque obtenu par la combinaison directe de l'ammoniaque sèche et de la vapeur d'acide cyanique. Ce sel est remarquable,

parce qu'il constitue un produit artificiel de l'économie animale, l'*urée*.

ACIDE FULMINIQUE ($Cy^2O^2,2HO = 86$)

590. **Historique.** — L'acide fulminique n'a pu être isolé jusqu'ici. On ne le connaît qu'en combinaison avec les bases; c'est lui qui constitue les fulminates d'argent et de mercure dont il sera question en traitant des sels d'argent et de mercure.

ACIDE CYANURIQUE ($Cy^3O^3,3HO = 129$)

591. **Historique.** — L'acide cyanurique a été obtenu pour la première fois par Scheele, qui le nomma *acide pyro-urique*, il a été ensuite étudié par Wœhler et Liebig.

592. **Préparation.** — On obtient cet acide dans beaucoup de circonstances. Ainsi, quand on distille de l'urée, qui est un des principes de l'urine, on obtient de l'acide cyanurique. Pour le démontrer, on chauffe dans une petite cornue de verre de l'urée, il se dégage de l'ammoniaque et on a pour résidu une matière d'un gris jaunâtre qui est de l'acide cyanurique impur. On purifie cet acide en le dissolvant dans de l'acide sulfurique concentré, et en ajoutant au mélange de l'acide azotique, goutte à goutte, jusqu'à décoloration complète. Cela fait, on verse de l'eau dans le mélange, et, par le refroidissement, on obtient un dépôt cristallin d'acide cyanurique.

593. **Propriétés de l'acide cyanurique.** — L'acide cyanurique est un acide blanc, soluble dans l'eau bouillante; il cristallise tantôt en octaèdre et tantôt en prisme. Cet acide est décomposable, par une distillation sèche, en acide carbonique et en ammoniaque; il s'unit aux bases et forme des cyanurates; c'est un acide tribasique.

594. **Usages.** — L'acide cyanurique n'a pas d'usage, mais il peut se former dans les réactions.

ANALOGIES DES COMBINAISONS FORMÉES PAR LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE CYANOGÈNE

Il y a trois caractères qui font reconnaître le chlore, le brome et l'iode à l'état de combinaison. Ces corps se combinent avec l'hydrogène pour donner naissance aux acides chlorhydrique,

bromhydrique et iodhydrique; ils s'unissent directement avec les métaux et forment entre eux des chlorures, des bromures et des iodures doubles.

Le cyanogène présente de grandes analogies avec ces corps. Mais tandis que le chlore, le brome et l'iode se combinent directement avec l'hydrogène, le cyanogène ne peut pas s'unir directement avec lui.

Le chlorure de mercure traité à froid par l'acide sulfurique ne se décompose pas en sulfate de mercure et en acide chlorhydrique, parce que l'oxyde de mercure qui se formerait dans ces conditions a peu d'affinité pour l'acide sulfurique. Il en est de même du cyanure de mercure; quand les deux corps sont en présence, il ne se produit aucune réaction. Mais de même que les chlorures, bromures et iodures alcalins sont décomposés par l'acide sulfurique, de même les cyanures alcalins le sont.

Les chlorures, bromures et iodures se combinent entre eux pour former des sels doubles; les cyanures engendrent également des cyanures doubles qui reçoivent de grandes applications dans l'industrie.

Ainsi, pour déposer des métaux précieux sur des corps, on dissout les cyanures dans d'autres cyanures; pour former différentes couleurs ou pour reconnaître, par les nuances des précipités, un certain nombre de métaux, on fait usage du *cyanoferrure de potassium* ou *prussiate jaune,* qui donne avec les sels de fer des précipités de bleu de Prusse; du *cyanoferride de potassium* ou *prussiate rouge;* du cyanure de potassium, qui agit comme l'acide cyanhydrique et qui lui est préféré en médecine; du cyanure de mercure, qui est un poison énergique qu'on emploie aux mêmes usages que le bichlorure de mercure.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; les cyanures métalliques sont peu solubles.

Tous les cyanures traités par l'acide chlorhydrique se changent en chlorures et donnent naissance à de l'acide formique; mis en contact avec de la potasse caustique, ils se décomposent en ammoniaque et en acide formique. Les cyanures de mercure et d'argent dégagent par la chaleur du cyanogène. Ces réactions sont caractéristiques.

LIVRE III

—

MÉTAUX

—

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX

L'expérience indique jusqu'ici que le monde est formé de peu d'éléments. Ainsi on compte environ 65 corps réputés simples, dont 50 sont regardés comme des métaux et 15 comme des corps non métalliques. Parmi les métaux, quelques-uns sont à peine connus, par suite ils n'ont encore aucune application dans l'industrie.

Tous les métaux sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; cependant ils ne le sont pas tous au même degré. En masse, ils ont l'éclat dit *métallique;* réduits en poudre, ils sont gris ou noirs.

595. **Différence entre les métalloïdes et les métaux.** — La différence qui existe entre les métalloïdes et les métaux consiste, comme nous l'avons dit, en ce que les métaux combinés avec l'oxygène engendrent des bases, tandis que les métalloïdes ne forment jusqu'ici avec l'oxygène que des composés acides ou neutres, mais jamais de bases. Il y a cependant des métaux qui font exception : ainsi l'antimoine, le bismuth, l'aluminium, le glucinium, qui engendrent des acides, sont rangés par certains chimistes au nombre des métaux, et par d'autres au nombre des métalloïdes, parce qu'ils peuvent former des bases et des acides. Il est impossible de comparer les propriétés générales des métalloïdes entre elles, comme on peut le faire pour les métaux, parce que les corps non métalliques sont tantôt solides, tantôt liquides et tantôt gazeux, tandis que les métaux sont tous solides, excepté le mercure.

596. **Division des métaux.** — On pourrait diviser les métaux en deux classes, savoir : les métaux qu'on emploie dans l'industrie, et les métaux qui ne se trouvent encore que dans les laboratoires. Cette division ne porte nullement sur les caractères essentiels de ces corps. Parmi les métaux en usage, quelques-uns ne servent que par leurs propriétés physiques, d'autres par leurs

propriétés chimiques, enfin le plus grand nombre sont employés à cause de leurs propriétés physiques et de leurs propriétés chimiques. Il y a des métaux trop oxydables, comme le potassium, le sodium, qui ne peuvent servir qu'exceptionnellement à l'état métallique; d'autres, comme le calcium, le baryum, ne sont jamais employés à l'état métallique, ils ne sont utilisés qu'à l'état de combinaison. Au contraire, le fer, le plomb, l'étain, le zinc, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or, le platine servent à la fois à l'état métallique et à l'état de combinaison. Quand un métal coûte trop cher ou quand il faut le conserver à l'abri de l'air, on est certain qu'il n'entrera pas sous cette forme dans l'économie domestique ou dans les arts.

Certains métaux ne sont employés le plus ordinairement qu'à l'état d'alliage, comme l'antimoine, le bismuth, le nickel, parce que ces métaux sont cassants, qu'ils ne résistent pas au choc ou à la pression.

Au reste, les idées que l'on se fait d'un métal ne sont pas définitivement arrêtées; elles peuvent être modifiées avec le temps, parce que tel métal qui paraît aujourd'hui simple sera peut-être regardé plus tard comme composé. Les anciens ne connaissaient que sept métaux : l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le plomb, le mercure et le fer; encore le fer était-il rare et d'un prix élevé. A cause de cela, il y a une grande difficulté à classer les métaux.

597. **Développement de l'industrie par les métaux.** — Anciennement, presque tous les instruments aratoires étaient fabriqués avec le bronze (cuivre et étain); on connaissait à peine l'usage du fer; mais depuis un siècle, ce dernier a été la cause du développement de toutes les industries mécaniques. A mesure que sa production a augmenté, les usines se sont créées, les chemins de fer se sont multipliés, les arts se sont transformés. Il y a cinquante ans, le zinc était un métal rare, il était à peine connu; aujourd'hui on le trouve partout. Le platine s'emploie depuis cent ans environ, il est encore rare. Le chrome, découvert par Vauquelin à la fin du dernier siècle, entre journellement dans les ateliers de teinture, d'impression et de peinture sous la forme de chromates et de bichromates. L'aluminium, le magnésium, qui étaient des métaux de laboratoire il y a quelques années, se trouvent actuellement dans l'industrie.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX

598. **Fusibilité.** — Les métaux ont des caractères communs que l'on ne rencontre pas, d'une manière générale, dans les mé-

talloïdes. Ils sont tous solides à la température ordinaire, excepté le mercure, qui est liquide, mais qui devient solide entre — 39° et — 40°. Leur point de fusion varie selon chaque métal.

TABLEAU DE FUSIBILITÉ DES PRINCIPAUX MÉTAUX, D'APRÈS M. PÉLIGOT

Mercure fond à	— 39°		Argent fond à	(rouge vif)	1022°
Potassium —	+ 55°		Cuivre —		1092°
Sodium —	90°		Or —		1102°
Étain —	228°		Fonte —		1587°
Bismuth —	264°		Fer forgé —		2018°
Plomb —	335°		Acier } entre le fer et la fonte.		
Cadmium —	360°		Nickel }		
Antimoine —	450°		Platine, infusible au feu de forge, mais fusible au chalumeau.		
Zinc —	500°				

L'étain fond à la température du rouge sombre. Dans les laboratoires, on le fond dans un ballon de verre chauffé à la lampe, ou même sur une carte, lorsqu'il est en petite quantité. Le bismuth fond également très-vite; mais, à partir de l'argent, il faut une température élevée pour fondre les métaux. Le fer forgé exige la température du rouge blanc, c'est à cause de cela qu'on essaye ordinairement les creusets en faisant fondre des clous dans les vases qui doivent servir à cet usage. Dans ces dernières années, M. Sainte-Claire Deville a montré par l'expérience qu'on pouvait fondre le platine comme un métal ordinaire en le plaçant dans un creuset de chaux vive et en dirigeant dessus, à l'aide d'un chalumeau, un courant de gaz de l'éclairage, d'oxygène et d'air.

599. **Cristallisation des métaux.** — En général, quand un métal reprend l'état solide, on dit qu'il *cristallise*. La cristallisation est un indice de pureté pour beaucoup de corps. Mais pour qu'un métal cristallise, il faut remplir différentes conditions. Le métal doit rester pendant un certain temps à l'état liquide. Ainsi, quand on fait fondre du bismuth dans un creuset, on le laisse assez longtemps à l'état liquide. Pour le faire cristalliser, il faut le verser, lorsqu'il est fluide, dans un vase de terre préalablement chauffé, afin d'empêcher ce dernier de se casser, puis on surveille le moment où le métal commence à se solidifier; on fait couler alors la partie liquide, et le métal restant se présente sous forme de cristaux enchevêtrés. Le bismuth du commerce est toujours à l'état de cristaux avec une teinte jaunâtre due à une couche légère de bismuth oxydé. Sa couleur irisée tient à une décomposition de la lumière. Ce qui l'empêche de cristalliser parfaitement, ce sont

les matières étrangères. Pour l'avoir pur, avant de le faire cristalliser on le fond avec un peu d'azotate de potasse, qui s'empare des corps hétérogènes; le métal coule alors à l'état pur. Les métaux qui cristallisent sont, en général, plus cassants que les autres, tels sont le bismuth, l'antimoine, le zinc. Ce dernier, à cause de la faculté qu'il possède de cristalliser, ne peut devenir malléable qu'autant qu'il est travaillé à une température suffisamment élevée.

600. **Modes de cristallisation des métaux.** — On peut faire cristalliser certains métaux en les séparant de leur dissolution par une action chimique. Ainsi, on peut faire dissoudre le métal à l'état de sel et le précipiter par des métaux plus oxydables; c'est de cette manière qu'on obtient du plomb en cristaux. On fait dissoudre de l'acétate de plomb dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique; on en remplit un flacon dans lequel on suspend des fils de zinc ou de laiton sous forme de branches. Comme le zinc est plus oxydable que le plomb, il prend la place du plomb et forme de l'acétate de zinc. Le plomb se dépose le long des branches et constitue ce qu'on appelle l'*arbre de Saturne*, parce que, anciennement, ce métal était dédié à Saturne. Au bout de quinze jours, la dissolution ne contient plus de plomb. Si l'on arrêtait trop promptement la précipitation, le plomb serait spongieux et non cristallin. Au reste, on peut constater qu'il n'y a plus de plomb dans la dissolution, en versant un peu d'hydrogène sulfuré dans une portion de la liqueur; s'il n'y a que du zinc en dissolution, le précipité donné par cet acide sera blanc; s'il y a du plomb, il sera noir.

On peut faire cristalliser certains métaux d'une autre manière : on fait dissoudre de l'étain dans de l'acide chlorhydrique, de manière à produire une dissolution concentrée; on met une portion de cette liqueur dans un verre, puis on ajoute lentement de l'eau sur la dissolution, de manière à former deux couches distinctes; ensuite on suspend dans la liqueur une lame d'étain ou de zinc; une décomposition a lieu, l'étain se dépose sur la lame à l'état cristallisé. Pour le succès de l'opération, il faut que la couche inférieure contienne plus d'étain que la couche supérieure. Les cristaux ne sont gros qu'autant que la précipitation s'est faite lentement. Il y a des métaux qui ne se précipitent que sous forme d'une poudre, tels que l'antimoine, l'or; mais en brunissant la matière, on leur rend la couleur.

601. **Formes des cristaux.** — Les métaux et les corps en général, lorsqu'ils cristallisent, c'est-à-dire lorsqu'ils prennent une forme régulière, se présentent invariablement avec cette même forme qu'on désigne sous le nom de *cristal*. Or quelle que

soit la forme qu'affecte un cristal, on peut toujours la ramener, en taillant le solide d'une certaine façon, c'est-à-dire en le *clivant*, à l'une des formes primitives dans lesquelles toutes les autres sont comprises. Les cristallographes admettent presque tous six formes primitives appelées *types* ou *systèmes*, caractérisées par les axes.

Dans un cristal, les trois arêtes qui aboutissent à un même angle peuvent être *perpendiculaires* ou *obliques* entre elles; de plus, les arêtes perpendiculaires peuvent être égales en longueur, ou bien deux arêtes peuvent être égales et l'autre inégale; enfin les trois arêtes peuvent être inégales en longueur.

1° Quand les arêtes sont égales en longueur et perpendiculaires entre elles, on a le *cube*, d'où dérive l'*octaèdre régulier*, le *tétraèdre* et le *dodécaèdre réguliers*.

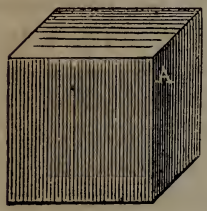

Fig. 141.

Comme exemples, on peut citer le sel marin, qui cristallise sous forme cubique; l'alun, qui (fig. 141 et 142) se présente sous forme cubique et octaédrique; le grenat, qui prend la forme d'un dodécaèdre.

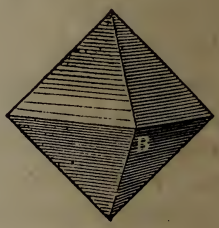

Fig. 142.

2° Si deux arêtes sont égales en longueur et la troisième inégale, les trois arêtes étant perpendiculaires entre elles, on a le *prisme droit à base carrée* (fig. 143). Comme exemple, on peut citer le zircon, l'oxyde d'étain naturel.

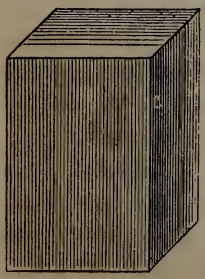
Fig. 143.

3° Si les trois arêtes perpendiculaires sont inégales entre elles, on a le *prisme droit à base rectangle*. De ce système on fait dériver l'*octaèdre à base rectangle*, qui a pour type le soufre natif, la topaze.

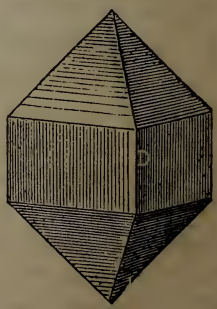

Fig. 144.

4° Quand les arêtes sont obliques entre elles, elles peuvent être égales, ou deux seulement égales entre elles, l'une d'elles étant inégale. Dans le premier cas se trouve (fig. 144) le *rhomboèdre* ou *prisme à six faces rhombiques*. C'est dans ce système que cristallisent le quartz ou cristal de roche, dont la forme est celle d'un prisme hexagonal, le carbonate de chaux ou spath d'Islande.

Dans le second cas, on rencontre le *prisme oblique à base rectangle.* C'est dans ce système que cristallisent le gypse ou sulfate de chaux, le soufre cristallisé par fusion, etc. Enfin, dans le troisième cas, on trouve le *prisme oblique à base parallélogramme.* C'est dans ce système que cristallise le sulfate de cuivre. Ces six systèmes sont les types primitifs d'où dérivent tous les cristaux. En effet, un cristal primitif peut éprouver des troncatures d'angles et d'arêtes qui en modifient la forme à l'infini.

La cristallisation est une branche importante de la chimie, parce qu'elle permet d'obtenir certains métaux et un grand nombre de sels à l'état de pureté. C'est sur elle que repose la fabrication de l'alun, du borax, du sucre, du sulfate de cuivre, etc. (1).

602. **Volatilité des métaux.** — Il y a des métaux qui peuvent passer à l'état de gaz. Ainsi le mercure, l'argent, peuvent être distillés. Le mercure émet même des vapeurs à la température ordinaire. Pour le faire voir, on verse dans un flacon un peu de mercure, puis on adapte à ce flacon un bouchon tenant en suspension une lame d'or. Au bout de quinze jours environ, selon la température, la couleur de l'or a disparu, on trouve un amalgame d'or. C'est à cette volatilité du mercure qu'il faut attribuer les maladies des étameurs de glace et des fabricants d'instruments de physique, parce que, dans ces professions, on est obligé de manier beaucoup de mercure, ce qui occasionne le tremblement mercuriel.

La dorure au mercure dont, on faisait usage autrefois, produisait les mêmes inconvénients. On éviterait en partie ces graves dangers, si l'on avait soin de se laver les mains avec de l'eau de savon, parce que le savon enlève le mercure sous forme de savon mercuriel.

Le potassium, le sodium sont les métaux les plus volatils après le mercure; le cadmium entre en ébullition à une température inférieure au ramollissement du verre; il peut donc être fondu dans une cornue de verre. Les autres métaux ne sont volatils qu'à une température beaucoup plus élevée. On rend sensible la volatilité du plomb, de l'argent, en les distillant sous l'action d'un courant de gaz. Ainsi, quand on fait fondre de l'argent dans un fourneau activé par l'air, on perd toujours un peu de métal, car on trouve de l'argent dans la cheminée. C'est pour cette raison qu'on recueille avec soin la suie des cheminées d'essayeurs.

Quand on fond du platine sous l'action du chalumeau à gaz, on obtient au bout de peu de temps des vapeurs qu'on peut condenser sur du papier.

(1) Pour plus de développement, consulter les traités spéciaux.

603. **Eclat métallique et transparence.** — La plupart des métaux possèdent l'éclat métallique, c'est-à-dire ont la propriété de ne pas laisser passer la lumière, mais de la réfléchir. C'est sur ce caractère qu'est fondé l'emploi des métaux pour miroirs et pour l'argenture des glaces. L'éclat dépend aussi de l'opacité du métal et de son poli. Au reste, l'opacité des métaux n'est pas absolue. Il y a, en effet, des métaux qui, pris en lames minces, laissent passer la lumière. Par exemple, si l'on met une feuille d'or entre deux lames de verre, elle laisse passer la lumière, qui paraît verte. On aperçoit les solutions de continuité de l'or ; mais lorsque l'or a été précipité chimiquement, sa couleur paraît bleue. Ainsi, si dans un verre on verse quelques gouttes de chlorure d'or et si l'on ajoute de l'eau et un peu de sulfate de fer, l'or précipité aura la couleur bleue. Le mercure est transparent, il suffit d'écraser une goutte ou deux de mercure entre deux lames de verre et de le regarder à la lumière, celle-ci, en le traversant, aura la teinte bleue prononcée.

604. **Couleur des métaux.** — La couleur des métaux est variable ; ordinairement ils sont gris ou blanchâtres, trois seulement sont colorés : l'or est jaune, le cuivre, rouge-jaunâtre, et le strontium, qui est peu connu, est d'un jaune très-prononcé. En général on ne confond pas la couleur des métaux. Ainsi on distingue facilement l'argent du platine ; car l'argent est blanc, le platine grisâtre.

605. **Conductibilité pour la chaleur.** — Les métaux n'ont pas tous le même pouvoir conducteur pour la chaleur ; le tableau suivant en donne un exemple :

Argent	1000	Etain	145
Cuivre	736	Fer	119
Or	522	Plomb	86
Zinc	195	Bismuth	18

Les métaux sont cependant les meilleurs conducteurs de la chaleur. C'est à cause de cette propriété qu'on les emploie si fréquemment pour le chauffage et pour l'évaporation. A surface égale, l'évaporation est d'autant plus rapide que le métal est meilleur conducteur du calorique. C'est aussi sur la conductibilité des métaux qu'a été fondé l'emploi des toiles métalliques dans les lampes de sûreté. On peut démontrer les effets de conductibilité par les expériences suivantes : quand on place une matière organique combustible sur une surface métallique, elle ne brûle pas avec autant de rapidité que si elle était sur un corps mauvais conducteur comme le bois. Par exemple, qu'on chauffe de l'alcool

dans un vase et qu'on l'enflamme, si dans cet état on le verse sur du bois et sur une plaque de cuivre, l'alcool continuera à brûler sur le bois et s'éteindra sur le cuivre presque immédiatement, à cause de la conductibilité du métal. Lorsque l'on entoure une boule de cuivre d'un mouchoir blanc bien tendu, si l'on place dessus des braises incandescentes, on ne brûle pas le mouchoir, même en soufflant fortement sur les braises.

606. **Conductibilité électrique.** — Les métaux sont en général bons conducteurs de l'électricité. C'est là-dessus qu'est fondée la télégraphie électrique. A l'aide d'un fil de fer, qui est le métal le meilleur conducteur de l'électricité que l'on puisse employer, on a constaté que l'électricité faisait à peu près huit fois le tour du globe en une seconde.

607. **Malléabilité.** — Un certain nombre de métaux sont très-malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être réduits en lames minces; mais ils ne le sont pas tous au même degré. Les métaux les plus malléables sont :

Or.	Étain.	Zinc.
Argent.	Platine.	Fer.
Aluminium.	Plomb.	Nickel.
Cuivre.		

Quand un métal est soumis au choc d'un marteau, s'il s'aplatit, le métal est malléable; s'il se brise, il est cassant. Pour constater la malléabilité d'un métal ou son état cassant, il faut le frapper sur une enclume. Certains métaux, comme l'antimoine, se pulvérisent par le martelage.

Lorsqu'un métal contient des corps étrangers, sa malléabilité est modifiée. Pour qu'un métal soit malléable, il faut qu'il soit très-pur; la présence du phosphore, du soufre, du charbon, etc., change cette propriété. Ainsi le fer n'est pas malléable comme l'acier, parce qu'il contient un peu plus de charbon. Les métaux cassants ne peuvent jamais être employés seuls, il faut les associer à d'autres métaux pour pouvoir les travailler.

608. **Laminage.** — Lorsqu'on veut laminer un métal, on se sert d'un *laminoir* qui, réduit à ses éléments principaux, se compose de deux cylindres de fonte blanche ou d'acier trempé, tournant l'un sur l'autre en sens inverse. L'intervalle des deux cylindres est réglé à volonté. Lorsqu'un métal a passé longtemps au laminoir, il devient cassant; on dit alors que le métal est *écroui*. Pour rendre au métal sa propriété première, on le soumet à l'opération du *recuit*, qui consiste à chauffer le métal de manière à lui rendre sa malléabilité.

Certains métaux ne peuvent être bien laminés qu'autant qu'ils

ont été soumis à une température suffisamment élevée : ainsi le fer, le zinc sont dans ce cas. Le zinc doit être laminé après avoir été porté à une température de 150° environ; chauffé au soleil dans certaines saisons, il se lamine parfaitement. Le fer, le cuivre, le bronze exigent la chaleur du rouge sombre pour être laminés.

On peut obtenir des lames plus minces en faisant succéder l'action du marteau à celle des cylindres. C'est de cette manière qu'on fait des feuilles d'or d'un millième de millimètre d'épaisseur ; ce qui veut dire qu'en plaçant mille feuilles d'or ainsi laminé les unes sur les autres, elle forment un millimètre d'épaisseur. Pour faire cette opération, on coupe en carré des feuilles d'or d'un millimètre d'épaisseur, puis on les place dans un sachet de vélin et on les bat ; lorsqu'elles ont atteint une dimension suffisante, on les coupe en morceaux et on les bat de nouveau après les avoir placées entre des feuilles de baudruche.

609. **Ductilité.** — Tous les métaux malléables sont ductiles; mais ils ne le sont pas tous au même degré. Les métaux les plus ductiles sont :

Or.	Fer.	Étain.
Argent.	Cuivre.	Plomb.
Platine.	Zinc.	Magnésium.

610. **Filière.** — Pour étirer les métaux on se sert de la *filière*, qui consiste en une plaque d'acier percée d'une série de trous décroissant de grandeur. On fixe cette plaque dans un étau, puis on fait passer le fil métallique d'une certaine quantité dans l'un des trous, et on le tire à l'aide d'une pince ; le fil s'allonge ; on le passe successivement dans les divers trous, jusqu'à ce qu'il ait le diamètre voulu. Mais on ne pourrait pas allonger un fil indéfiniment en le passant de trou en trou, parce que le métal se trouve écroui. Il faut, après le passage dans chaque trou, recuire le métal avant de l'étirer de nouveau.

Lorsqu'un métal est à la fois ductile, malléable et tenace, il peut être réduit en fil très-fin en le passant à la filière. Toutefois, en employant des procédés particuliers, on peut arriver à avoir encore des fils plus fins. Ainsi on obtient des fils d'or, des fils de platine ayant $\frac{1}{1200}$ de millimètre d'épaisseur, de la manière suivante : on soumet à la filière un fil d'argent tenant en son centre un fil d'or ou de platine ; lorsque le fil est suffisamment fin, on le trempe dans l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse l'or ou le platine.

Pour introduire l'or ou le platine dans l'argent, on coule de l'argent dans une lingotière et on place à l'intérieur un fil d'or ou

de platine. Après le refroidissement, on passe à la filière. Par ce procédé on prépare des fils de platine qui exigent une loupe pour les apercevoir.

611. **Ténacité.** — On mesure la ténacité d'un métal par le nombre de kilogrammes qu'il exige à l'état de fil d'un diamètre donné pour se rompre. Quand on compare entre eux les fils métalliques d'un millimètre carré de section, on arrive aux résultats suivants :

Cobalt exige pour se rompre		108 kilogrammes.
Nickel	—	80
Fer	—	62,5
Cuivre	—	34,4
Platine	—	31,2
Argent	—	21,1
Or	—	16,5
Zinc	—	12,4
Étain	—	3,1
Plomb	—	2,4

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX

612. **Classification.** — On a proposé différents systèmes de classification des métaux ; mais tous les systèmes laissent à désirer.

En effet, lorsqu'on s'appuie sur un corps pour établir une classification des métaux, on arrive à un résultat tout autre que celui qui s'obtient en partant d'un autre corps. Les classifications actuelles sont toutes artificielles. La manière la plus convenable de classer les métaux, c'est de les comparer avec le corps qui a le plus de contact avec eux. Ce corps est l'oxygène, qui fait partie de l'air. Par suite, on a admis jusqu'ici comme la meilleure classification celle qui repose sur l'oxygène.

613. **Classification fondée sur les oxydes.** — Les métaux possèdent tous la propriété de se combiner avec l'oxygène, soit directement, soit indirectement ; mais on ne pourrait pas fonder une classification sur l'ordre de décomposition des oxydes par la chaleur, parce qu'il y a beaucoup de métaux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur. Il ne serait pas possible de placer dans un groupe les oxydes décomposables et dans l'autre les oxydes indécomposables par la chaleur ; il n'y aurait pas de comparaison possible, parce que le nombre des oxydes décomposables par la chaleur est très-limité. Par exemple, que l'on chauffe dans un tube de verre du sesquioxyde de fer, et dans un autre de l'oxyde d'argent, le premier oxyde ne sera pas décomposé par la chaleur, et l'autre le sera. Une classification fondée sur cette

propriété serait incomplète; on ne tiendrait pas compte des autres propriétés.

614. **Classification fondée sur la décomposition de l'eau.** — Thénard, autrefois, a proposé une classification des métaux fondée sur la propriété qu'ils ont de décomposer l'eau tantôt à la température ordinaire, tantôt à une température plus ou moins élevée, et tantôt en présence des acides. Cette classification, qui repose aussi sur l'action directe de l'air ou de l'oxygène sur les métaux et sur l'action de la chaleur sur leurs oxydes, a été adoptée jusqu'à ce jour avec quelques modifications que le temps et l'expérience ont fait introduire. On a divisé les métaux en six sections :

1° *Métaux décomposant l'eau à la température ordinaire; leurs oxydes étant indécomposables par la chaleur.*

1° Thallium.	4° Potassium.	7° Baryum.
2° Cæsium.	5° Sodium.	8° Strontium.
3° Rubidium.	6° Lithium.	9° Calcium.

Les trois premiers métaux de cette section ont été découverts dans ces dernières années. Le potassium, le sodium et le lithium sont appelés *métaux alcalins*, parce que leurs oxydes ont été appelés *alcalis* par les Arabes. Le lithium et, par suite, la lithine n'étaient pas, il est vrai, connus par eux; ce n'est que plus tard qu'on a découvert que la lithine avait des propriétés analogues à la potasse et à la soude, qui sont les oxydes du potassium et du sodium.

Le baryum, le strontium, le calcium sont appelés métaux *alcalino-terreux*, parce qu'ils semblent faire une transition entre les métaux alcalins et les métaux terreux.

De tous ces métaux il n'y a que le potassium et le sodium qui soient employés quelquefois à l'état métallique. Ils se combinent tous avec l'oxygène à la température ordinaire, si l'oxygène est humide; et aux températures élevées, s'il est sec. Le potassium paraît seul se combiner avec l'oxygène sec et à froid. Tous les oxydes des métaux alcalins sont solubles dans l'eau.

2° *Métaux décomposant l'eau au rouge naissant et se combinant avec l'oxygène aux températures élevées; leurs oxydes n'étant pas entièrement décomposables par la chaleur :* magnésium et manganèse.

Thénard avait classé à la suite de ces métaux une foule d'autres métaux qui étaient à peu près inconnus alors. Ces métaux sont :

Aluminium.	Erbium.	Didyme.
Lanthane.	Yttrium.	Cérium.
Thorium.	Glucinium.	Terbium.
Zirconium.		

Tous ces métaux étaient appelés *métaux terreux*, parce que leurs

oxydes, connus depuis longtemps en général, constituent des terres. L'aluminium et le glucinium ont été étudiés dans ces dernières années d'une manière particulière par M. Sainte-Claire Deville; cependant on ne sait pas encore s'ils doivent être classés parmi les métalloïdes ou parmi les métaux. Ils ne s'oxydent à aucune température et paraissent intermédiaires entre les métaux communs et les métaux nobles.

3° *Métaux décomposant l'eau soit à la température du rouge sombre, soit à la température ordinaire, en présence des acides.* Ils peuvent se combiner avec l'oxygène aux températures élevées; leurs oxydes sont indécomposables par la chaleur.

Fer.	Zinc.	Chrome.	Uranium.
Vanadium.	Cobalt.	Nickel.	Cadmium.

4° *Métaux décomposant l'eau à la température du rouge vif, mais ne la décomposant pas à froid en présence des acides.* A 100° ces métaux attaquent l'eau en présence de la potasse ou de la soude. A cause de leur facilité à former avec l'oxygène des composés acides, ils peuvent s'oxyder aux températures élevées; leurs oxydes sont indécomposables par la chaleur.

Tungstène.	Titane.	Antimoine.
Molybdène.	Tantale.	Niobium.
Osmium.	Étain.	Ilmenium.

5° *Métaux décomposant l'eau au rouge blanc et se combinant avec l'oxygène aux températures élevées; leurs oxydes étant indécomposables par la chaleur seule.*

Cuivre.	Plomb.	Bismuth.

6° *Métaux nobles ne décomposant l'eau à aucune température, se combinant avec l'oxygène aux températures élevées; leurs oxydes étant réductibles par la chaleur.*

Mercure.	Rhodium.	Argent.	Or.
Palladium.	Ruthénium.	Platine.	Iridium.

Les quatre premiers de ces métaux s'oxydent à des températures peu élevées, leurs oxydes se réduisent très-facilement; les quatre derniers, au contraire, ne s'oxydent à aucune température.

Cette classification, quoique commode pour l'analyse des métaux, ne rend pas compte de toutes les propriétés. Ainsi, un métal qui a peu d'affinité pour l'oxygène peut en avoir beaucoup pour le chlore. Cependant elle est utile parce qu'elle permet de séparer les métaux en groupes dans une analyse. Par exemple,

quand un métal plongé dans l'eau la décompose immédiatement, on peut dire qu'il appartient à la première section. Ainsi, un morceau de potassium ou de sodium jeté dans de l'eau, la décompose, le potassium semble même brûler. Ce n'est pas lui en réalité qui prend feu, c'est l'hydrogène de l'eau; la coloration violette de la flamme est due au potassium. Avec le sodium, l'hydrogène de l'eau ne brûle pas, à moins que l'on ne force le métal à rester au même endroit.

615. **Action de l'oxygène sur les métaux.** — Les métaux sont ordinairement en contact avec l'oxygène de l'air, ce qui est une cause d'oxydation qu'il faut tantôt éviter et tantôt utiliser. Quand on veut faire usage d'un métal, on doit toujours examiner s'il est susceptible de s'oxyder rapidement à l'air; au contraire, si l'on a besoin d'oxyder un métal, il faut chercher de quelle manière se fera le plus tôt l'oxydation.

L'oxydation des métaux dépend de plusieurs causes, savoir : 1° de la nature du métal; 2° de l'état de ce métal par rapport à l'oxygène; 3° de la température; 4° de la présence des acides.

1° *Nature du métal.* Parmi les métaux oxydables, les métaux alcalins ne peuvent pas se conserver à l'air sans s'altérer. Cependant, quand on place dans de l'oxygène parfaitement desséché un métal alcalin, il résiste à son action; le potassium et peut-être le sodium font exception. Mais, en général, l'air dans lequel se trouvent les métaux n'est jamais sec, il contient toujours de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. C'est à cause de cela que tous les métaux s'oxydent à l'air, excepté les métaux de la sixième section et ceux qui jouent le rôle d'acide, comme l'étain, l'antimoine et le bismuth.

2° *Etat du métal.* L'état du métal influe beaucoup sur son oxydation. Ainsi, un métal à l'état de grande division s'oxyde plus facilement que sous forme de masse. Exposé à l'air, le fer se recouvre d'une couche d'oxyde appelée *rouille*, qui grandit plus ou moins rapidement, selon les circonstances. Les outils de fer se rouillent plus vite dans les lieux humides que dans l'air sec. Les autres métaux usuels s'oxydent aussi, mais moins rapidement. Le cuivre poli, le plomb, le zinc s'oxydent à l'air; mais leur oxydation est limitée à la surface. Le fer peut bien se conserver à l'air sans s'altérer; cependant, s'il vient à s'oxyder en un point, l'oxydation continue d'elle-même; au bout d'un certain temps, tout le métal est oxydé. Cet effet résulte d'une action galvanique. Il se fait une véritable pile électrique dans laquelle le fer joue le rôle d'élément électro-négatif, et l'oxyde de fer celui d'élément électro-positif. Dans cette réaction, le fer absorbe l'oxygène et l'acide carbonique

de l'air, qui favorise l'oxydation. Comme expérience, on introduit dans un flacon de la limaille de fer, puis on l'humecte et on l'expose à l'air. Au bout de peu de temps on sent l'odeur du gaz hydrogène sulfuré, parce qu'il y a presque toujours un peu de soufre dans le fer. Le fer s'oxyde non moins par le contact de l'oxygène de l'air que par celui de l'eau décomposée.

3° *Action de la température.* La température favorise l'oxydation des métaux. Ainsi le cuivre s'oxyde lentement à l'air, et la couche d'oxyde qui se forme est très-superficielle ; mais quand la température intervient, l'oxydation est plus rapide. Par exemple, les feuilles de cuivre dont on double les vaisseaux s'altèrent vite dans certaines mers, à cause des sels qui, en se formant, amènent la destruction des doublages. Cette oxydation est favorisée par la température.

H. Davy avait imaginé un procédé pour empêcher l'action de l'eau salée. Ce procédé consistait dans l'association de deux métaux. Quand on adapte à une lame de cuivre une lame de zinc représentant $\frac{1}{100}$ de la première, on arrête complétement l'oxydation du cuivre, le zinc seul est attaqué.

On a trouvé à ce procédé un inconvénient, c'est qu'il se déposait sur le zinc des matières calcaires, des coquillages qui rendaient les navires plus pesants.

4° *Action des acides.* L'oxydation des métaux est toujours activée par l'intervention d'un acide. Ainsi le fer, le zinc, en contact avec de l'eau acidulée, s'oxydent rapidement. Lorsqu'il y a de l'humidité et des vapeurs acides dans l'air, l'oxydation ne se fait pas moins vite. C'est à cause de cela que dans les fabriques de produits chimiques, où il se dégage des vapeurs acides, les ferrures et les outils sont attaqués si promptement. Le cuivre et le plomb s'oxydent aussi très-rapidement à l'air lorsqu'un acide intervient. Par exemple, pour faire le *verdet* (acétate neutre de cuivre), on place dans des marcs de raisins, qui développent certains acides, des lames de cuivre (provenant de) la doublure des navires. Dans ces conditions, le cuivre s'oxyde très-vite.

Le cuivre présente une particularité digne d'être remarquée : non-seulement les vapeurs acides déterminent l'oxydation du métal, mais même les vapeurs alcalines. Ainsi, les vapeurs ammoniacales attaquent le cuivre. Que l'on mette du cuivre très-divisé dans un ballon avec un peu d'ammoniaque, en laissant entrer l'air, au bout de quelques instants, le cuivre sera oxydé, des vapeurs blanches se produiront et le métal sera recouvert d'une teinte bleue. Dans cette réaction, l'azote provenant de l'air s'oxyde aussi, il se forme à la fois de l'azotite de cuivre ammoniacal et

de l'azotite d'ammoniaque. Si l'on verse de l'eau en excès dans la liqueur, on obtient alors un précipité d'un beau bleu d'azotite de cuivre.

Le plomb s'oxyde difficilement à l'air. C'est même à cause de cela que les couvertures de plomb durent si longtemps. Mais si un acide intervient, l'oxydation marche plus vite. Pour le démontrer, on introduit dans un flacon de l'eau et un peu d'acide ou de vinaigre, puis on y met des lames de plomb ; en présence de l'air, l'oxydation se fait rapidement. C'est sur cette propriété qu'est fondée la fabrication de la *céruse* par le procédé hollandais.

Les métaux électro-positifs s'oxydent avec énergie quand on fait intervenir un acide ; les alcalis, au contraire, arrêtent l'oxydation. Ainsi, le fer ne résiste pas à l'action de l'air sous l'influence des acides ; mais il résiste sous l'influence des alcalis. C'est à cause de cela qu'on peut conserver du fer dans de l'eau contenant $\frac{1}{500}$ de son poids de potasse, de soude ou de chaux.

Dans de l'eau ordinaire le fer s'oxyde ; mais si l'eau ne renferme pas d'air, le fer se conserve, à la condition toutefois qu'un commencement d'oxydation n'aura pas eu lieu. Un morceau de fer rouillé ne se conserve pas dans de l'eau pure, mais il reste intact dans une eau alcaline. Dans les industries qui donnent lieu à des produits alcalins, les outils de fer se conservent brillants. C'est ainsi que dans les fabriques de savon on a toujours des outils très-brillants. Les rasoirs ne gardent leur poli que parce qu'ils ne servent que dans des dissolutions de savon ; si un acide intervenait, au bout de quelques jours le fer serait rouillé.

616. **Empêchement de l'oxydation.** — On empêche l'oxydation de se produire soit en associant un métal à un autre métal, soit en laissant se former une couche d'oxyde à la surface, soit enfin en couvrant le métal d'une couche de peinture.

1° *Association d'un métal.* Le fer se conserve bien lorsqu'on l'associe à un métal plus électro-positif que lui. C'est à cause de cela que le *fer galvanisé*, qui n'est que du fer revêtu de zinc, se rouille si difficilement ; le zinc s'oxyde superficiellement, et, par suite, préserve le fer. Dans certaines salines on met à profit l'association de deux métaux pour préserver les vases contre l'oxydation. Lorsqu'on fait évaporer des eaux mères des salines dans des chaudières de tôle, le fer s'oxyde vite, parce qu'en présence du chlorure de magnésium qui existe dans ces eaux, il se forme de l'acide chlorhydrique qui attaque le métal. On a eu l'idée de placer de distance en distance des lames de zinc sur les feuilles de tôle ; de cette manière, on conserve toujours une chaudière brillante et intacte, pourvu qu'on ait soin de renouveler le zinc de temps en temps.

Les métaux dont les oxydes jouent le rôle d'acide, comme le bismuth, l'antimoine, l'étain, le fer, le cuivre, s'altèrent dans les composés toutes les fois qu'ils jouent le rôle d'acide. Lorsqu'on revêt le cuivre d'étain comme étamage, l'étain résiste à l'action des aliments, parce que ces derniers présentent le plus souvent une réaction acide. Le fer ne pourrait pas être employé dans les mêmes conditions, il s'oxyderait.

Quand il s'agit de faire du savon, on ne peut pas employer une chaudière de cuivre étamée, parce que l'étain est attaqué par la base alcaline ; il se forme du stannate de potasse ou de soude, et le vase s'oxyde.

2° *Couche d'oxyde ou peinture.* Pour conserver le cuivre et le bronze, on laisse développer à leur surface une couche mince d'oxyde qui les préserve du contact de l'air.

Ordinairement on recouvre les métaux, et particulièrement le fer, d'une couche de peinture ou d'un métal qui agit de même. Le fer poli, l'acier se conservent bien à l'air ; mais dès que la rouille a commencé, l'oxydation continue. Quand un métal est rugueux, il s'altère plus vite, parce qu'il présente plus de points de contact avec l'air. C'est à cause de cela qu'il faut donner plusieurs couches de peinture aux métaux grossiers, lorsqu'on veut les mettre à l'abri de l'air.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX D'EXTRACTION DES MÉTAUX

Les procédés d'extraction des métaux varient selon leur pureté ou leur état naturel.

617. Etat naturel des métaux. — Dans la nature, il existe très-peu de métaux à l'*état natif*, c'est-à-dire purs. L'or, l'argent, le platine et quelquefois le bismuth se rencontrent à l'état natif, parce qu'ils s'oxydent difficilement à l'air. Mais le plus ordinairement les métaux se trouvent soit à l'état d'oxydes plus ou moins purs, soit à l'état de sulfures, soit à l'état de carbonates. Quelques-uns, comme l'argent, le sodium, se rencontrent aussi à l'état de chlorures. Un même métal peut exister sous ces différents états, selon les lieux et les circonstances.

618. Extraction à l'état d'oxydes. — En général, on extrait les métaux de leurs oxydes en les réduisant par le charbon. L'oxygène se combine avec le carbone à l'état de gaz, et le métal devient libre. Dans les laboratoires et dans quelques industries particulières, on emploie l'hydrogène comme réducteur à la place du charbon, et le plus souvent on lui substitue le gaz de l'éclairage.

619. **Extraction à l'état de sulfures.** — Certains métaux sont extraits de leurs sulfures, comme le plomb, l'antimoine, le mercure, le zinc, etc. Le procédé revient à celui des oxydes, seulement on fait subir aux minerais une préparation préalable, qui consiste à griller les sulfures à l'air, de manière à les transformer en oxydes en laissant dégager le soufre sous forme d'acide sulfureux. Il suffit alors de réduire l'oxyde par le charbon.

620. **Extraction à l'état de chlorures.** — Dans quelques cas, on peut obtenir un métal pur en faisant passer sur son chlorure chauffé au rouge un courant d'hydrogène; il se forme de l'acide chlorhydrique qui se dégage, et le métal reste à l'état de pureté. C'est de cette manière qu'on prépare le fer cristallisé.

On décompose encore les chlorures par certains métaux. Ceux qu'on emploie le plus ordinairement appartiennent à la première section. Quand on traite par la chaleur un chlorure métallique mélangé avec du potassium, une décomposition a lieu, le potassium s'unit au chlore et le métal devient libre. C'est par ce procédé qu'on se procure les métaux rares, comme l'aluminium, le magnésium. L'oxyde d'aluminium ou l'alumine, et l'oxyde de magnésium ou la magnésie, ne peuvent pas être décomposés par le charbon ou par l'hydrogène. On les transforme d'abord en chlorures, puis on les décompose par le sodium. Autrefois le prix du sodium était tellement élevé qu'on n'aurait pu songer à employer ce procédé.

OXYDES MÉTALLIQUES

Avant d'entrer dans plus de détails sur les procédés d'extraction de chaque métal en particulier, nous placerons ici des notions générales sur les *oxydes*, les *sulfures*, les *chlorures* et les *alliages*. Cette marche facilitera beaucoup l'étude des métaux et de leurs composés.

621. **Combinaisons des métaux avec l'oxygène.** — La plupart des métaux forment avec l'oxygène plusieurs oxydes : ainsi le plomb produit trois oxydes, le fer cinq, le chrome cinq ou six. Il est difficile de dire exactement le nombre des oxydes que chaque métal peut produire, parce qu'on ne les connaît pas tous. Il y a quelques métaux qui ne forment qu'un oxyde, tels sont le magnésium, l'aluminium, etc. Mais quand un métal se combine avec l'oxygène, il augmente de poids. Son équivalent chimique représente la somme des poids du composé. Ainsi, partant de l'hydrogène dont l'équivalent est 1, celui de l'oxygène

étant 8, l'équivalent de l'oxyde sera égal à la somme des équivalents du métal et de l'oxygène.

La loi des proportions multiples s'applique aux oxydes. Ainsi l'étain forme deux oxydes : le protoxyde d'étain SnO et le bioxyde SnO^2; leur formule en équivalent sera :

$$SnO = 59 + 8 = 67$$
$$SnO^2 = 59 + 16 = 75$$

622. **Propriétés physiques des oxydes.** — Tous les oxydes sont solides à la température ordinaire; ils n'ont pas l'éclat métallique, ne conduisent pas bien la chaleur et l'électricité. Ils sont cassants. En général, ils sont moins denses que les métaux qu'ils renferment. Par exemple, l'oxyde de plomb est moins dense que le plomb. Cependant, il y a quelques exceptions. On trouve, en effet, des métaux plus légers que l'eau, comme le potassium, le sodium, le lithium, le strontium, dont les oxydes sont plus pesants.

Les oxydes sont en général insolubles dans l'eau, excepté les oxydes des métaux de la première section, qui sont les uns très-solubles et les autres plus ou moins solubles. Ainsi les oxydes des métaux alcalins sont très-solubles; ceux des métaux alcalino-terreux et des métaux terreux le sont plus ou moins.

La plupart des oxydes sont fusibles à des températures qui varient avec les corps. Les oxydes qui résistent à l'action de la chaleur sont la chaux et la magnésie. C'est à cause de cela qu'on fond le platine dans un creuset de chaux. On pourrait se servir d'un creuset de magnésie, qui résiste comme la chaux au feu produit par le chalumeau à gaz. L'alumine, la baryte, le sesquioxyde de chrome sont les oxydes les plus réfractaires; néanmoins on les fond au chalumeau. Il existe un certain rapport entre la fusibilité des métaux et celle de leurs oxydes. Ainsi le plomb est fusible, l'oxyde de plomb l'est aussi.

623. **Propriétés chimiques des oxydes.** — La chaleur, l'électricité, les métalloïdes et les métaux peuvent modifier la nature des oxydes.

1° *Action de la chaleur.* On décompose rarement un oxyde par la chaleur. Il n'y a guère que les métaux précieux qui perdent leur oxygène par une élévation de température. Ainsi, quand on chauffe dans une cornue, à la lampe à alcool, de l'oxyde d'argent ou de mercure, une décomposition a lieu, de l'oxygène se dégage, le métal devient libre. Cette propriété existe surtout dans les oxydes de la sixième section. Lorsque les oxydes, comme les peroxydes de manganèse, de cuivre, etc., peuvent donner naissance à des

oxydes inférieurs, ils perdent une partie de leur oxygène dès qu'on les chauffe.

2° *Action de l'oxygène.* En général, quand un métal est chauffé à l'air dans des conditions convenables, il s'oxyde ; si le métal peut former plusieurs oxydes, il tendra toujours à faire l'oxyde le plus stable. Ainsi, lorsqu'on travaille le fer au feu de forge, on détache par le marteau une matière noire nommée *battiture de fer*, qui n'est rien autre chose que du sesquioxyde de fer mêlé de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre, qui est une poudre rouge, chauffé à une température élevée, absorbe de l'oxygène et se transforme en bioxyde de cuivre.

Quand on chauffe du plomb en grenaille à l'air, on obtient du protoxyde de plomb (litharge) indécomposable par la chaleur ; si l'on pulvérise ce protoxyde, et si on le soumet à un courant d'air chaud, à la température du rouge sombre, de l'oxygène est absorbé ; il se fait un oxyde appelé *minium* ou *mine orange*, qui est de la litharge oxydée. Cette oxydation dépend de la température, car si l'on chauffe le minium à une température plus élevée, de l'oxygène se dégage et le minium repasse à l'état de litharge. On obtient le même résultat avec la baryte. En effet, lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène sur de la baryte, à la température du rouge sombre, on transforme la baryte en bioxyde de baryum. Si l'on porte à une température plus élevée cet oxyde, une portion de l'oxygène se dégage, le bioxyde de baryum revient à l'état de protoxyde. On avait autrefois proposé ce procédé pour faire de l'oxygène à bon marché.

Il y a quelques oxydes qui, à l'état hydraté, absorbent de l'oxygène à la température ordinaire. Ainsi le protoxyde de fer est incolore ou grisâtre ; mais dès qu'il a absorbé un peu d'oxygène, il devient verdâtre. Comme expérience, lorsqu'on verse de la potasse dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on obtient un précipité blanc qui verdit dès qu'on agite le mélange, et si l'on verse de l'eau sur le précipité, la couleur se fonce.

3° *Action de l'hydrogène.* Quand on fait passer un courant d'hydrogène sur un oxyde chauffé au rouge, il est *réduit*, l'hydrogène s'empare de son oxygène en totalité ou en partie, on obtient le métal à l'état de pureté ou à un degré d'oxydation moindre. Il n'y a que les oxydes de la première section et ceux de magnésium, d'aluminium, de manganèse, de chrome et d'uranium qui ne soient pas décomposés par l'hydrogène.

4° *Action du carbone.* Le charbon réduit tous les oxydes à une température plus ou moins élevée ; il n'y a d'exception que pour la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, l'alumine, en un

mot pour les oxydes terreux et les oxydes alcalino-terreux. Ainsi, quand dans un tube de verre on chauffe au rouge quelques parcelles d'un oxyde avec du charbon en poudre, le charbon s'empare de l'oxygène et le métal est réduit. Lorsqu'on fait l'expérience avec de l'oxyde d'argent et du charbon pilé, la décomposition se fait avec une rapidité dangereuse. Si l'on chauffe de l'oxyde de cuivre avec du charbon, la matière devient incandescente. Dans ces décompositions, on produit toujours de l'acide carbonique, si la température n'est pas très-élevée ; au contraire, s'il faut chauffer beaucoup, comme avec l'oxyde de zinc, on donne naissance à de l'oxyde de carbone; car le gaz dégagé ne trouble plus l'eau de chaux.

5° *Action du soufre, du phosphore, du chlore, etc.* Le soufre décompose à une température élevée les oxydes, excepté les oxydes terreux, et forme tantôt des sulfures et tantôt des sulfates, selon les circonstances. Avec les oxydes alcalins, il peut donner naissance à des hyposulfites et à des sulfites.

Le phosphore agit comme le soufre ; mais avec les oxydes de la première section, il forme des phosphures et des phosphates mêlés quelquefois d'hypophosphites.

Le chlore, le brome et l'iode décomposent les oxydes et engendrent en général des chlorures, des bromures et des iodures.

6° *Action des métaux.* Un métal réduit ordinairement, avec le concours de la chaleur, un oxyde qui appartient à une section plus élevée que lui. Ainsi le potassium et le sodium, qui sont les métaux les plus employés comme réducteurs, décomposent tous les oxydes, excepté ceux de la deuxième section.

624. **Classification des oxydes.** — On a divisé les oxydes en cinq classes pour en faciliter l'étude, savoir : les *oxydes basiques,* les *oxydes acides*, les *oxydes indifférents,* les *oxydes singuliers* et les *oxydes salins.*

1° *Oxydes basiques.* On appelle *oxydes basiques* ceux qui jouissent de la propriété de neutraliser les acides, de verdir le sirop de violette, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et de faire passer au rouge brun la teinture de curcuma. Les oxydes formés par les métaux de la première section, comme la potasse, la soude, composent les bases les plus énergiques.

2° *Oxydes acides.* Les *oxydes acides* sont ceux qui jouent le rôle d'acides; ils neutralisent les bases et rougissent la teinture de tournesol. Comme exemple on peut citer les acides manganique, permanganique, chromique, stannique, plombique, qui renferment plus d'oxygène que les oxydes ordinaires. Ils forment des manganates, des chromates, des stannates, des plombates.

3° *Oxydes indifférents.* On appelle *oxydes indifférents* ceux qui jouent tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide, selon la nature des corps avec lesquels ils sont en contact. Ainsi, quand on mêle de l'alumine, qui est insoluble dans l'eau, avec un acide comme l'acide sulfurique, une combinaison s'effectue, l'alumine se dissout, on obtient une dissolution limpide de sulfate d'alumine. Il suffit d'évaporer la liqueur pour avoir le sel à l'état solide. Au contraire, si l'on mêle de l'alumine avec une base énergique, comme une dissolution de potasse ou de soude, l'alumine se dissout encore; on obtient alors de l'aluminate de potasse ou de soude, qui est un sel dans lequel l'alumine joue le rôle d'acide. Lorsqu'on fait usage d'un acide faible comme l'acide carbonique, ces oxydes indifférents ne se combinent pas avec lui.

4° *Oxydes singuliers.* Les *oxydes singuliers* sont ceux qui ne peuvent se combiner ni avec les acides ni avec les bases. Mis en présence des acides, ils perdent en général de leur oxygène et se transforment en oxydes basiques, comme les bioxyde de manganèse, de calcium, de baryum; au contraire, en contact avec les bases, ils tendent à se suroxyder en donnant naissance à des oxydes acides comme le bioxyde de manganèse, qui, chauffé avec un mélange de potasse et d'azotate de potasse, lequel cède facilement de l'oxygène, passe à l'état d'acide manganique :

$$MnO^2+KO+O=KO,MnO^3 \text{ (1)}.$$

Le bioxyde de baryum présente cette particularité : traité par de l'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau, il ne laisse pas dégager d'oxygène, mais forme de l'eau oxygénée :

$$BaO^2+HCl=BaCl+HO^2.$$

5° *Oxydes salins.* Les *oxydes salins* sont de véritables sels dans lesquels l'un des oxydes joue le rôle de *base* et l'autre celui d'*acide.* Ainsi l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4 est un véritable sel formé de protoxyde et de sesquioxyde de fer :

$$Fe^3O^4=FeO+Fe^2O^3.$$

Mais lorsque, sur un mélange de cette nature, on verse de l'acide sulfurique, on obtient deux sels, du sulfate de protoxyde de fer et du sulfate de sesquioxyde :

$$Fe^3O^4+2(SO^3,HO)=FeO,SO^3+Fe^2O^3,SO^3+2HO.$$

Le minium, qui s'obtient en chauffant à une température

(1) O représente l'oxygène venant de l'azotate de potasse.

ménagée du protoxyde de plomb (litharge), est un oxyde salin représenté par la formule Pb^3O^4. Lorsqu'on verse dessus un acide, on produit un sel de protoxyde de plomb et on met en liberté le peroxyde de plomb, qui jouait le rôle d'acide :

$$Pb^3O^4 = 2PbO + PbO^2.$$

Il est facile de reconnaître le peroxyde de plomb; car si l'on verse dans ce mélange de l'acide azotique, il se fait une coloration brune, due au peroxyde de plomb insoluble. On peut même séparer le protoxyde de plomb du peroxyde, parce qu'il forme avec l'acide azotique un azotate de plomb soluble. Il suffit de filtrer la liqueur, le peroxyde reste sur le filtre.

625. **Préparation des oxydes métalliques.** — On peut préparer les oxydes métalliques par un grand nombre de procédés, qui varient selon les métaux et les circonstances.

1° Le procédé le plus simple consiste à chauffer un métal à l'air. Il y a beaucoup d'oxydes qui se forment de cette manière. Ainsi, lorsqu'on chauffe de la grenaille de plomb dans un creuset plat, il se recouvre d'une matière jaune qui est de la litharge. Lorsqu'on veut que le bain s'oxyde entièrement, on recouvre le plomb en fusion de braises allumées. L'oxyde de zinc ou *blanc de zinc* s'obtient aussi en chauffant du zinc dans un creuset, jusqu'à ce qu'il se réduise en vapeur. Pour avoir de l'oxyde d'antimoine, il faudrait chauffer de l'antimoine pulvérisé dans un creuset recouvert d'un autre creuset.

2° Un procédé plus généralement employé consiste à décomposer un sel par la chaleur. Il y a un grand nombre de sels qu'on peut décomposer par la chaleur; mais ceux qui se prêtent le mieux à la décomposition sont les carbonates et les azotates. Ainsi, pour avoir de la chaux, on chauffe de la craie, du marbre; l'acide carbonique se dégage, et la chaux reste. Tous les carbonates, en général, sont décomposables par la chaleur, excepté les carbonates de potasse et de soude. Le carbonate de baryte exige une haute température; les autres n'ont pas besoin d'une chaleur aussi intense pour se décomposer. Les sulfates sont presque tous décomposables par la chaleur, il n'y a guère que les sulfates alcalins, le sulfate de magnésie et le sulfate de plomb qui ne le soient pas. On obtient l'oxyde et un dégagement d'oxygène et d'acide sulfureux.

3° On prépare certains oxydes en attaquant les métaux par des oxydants tels que l'acide azotique, l'azotate de potasse, le chlorate de potasse. Parmi les métaux, il n'y a guère que l'or et le platine qui résistent à l'action de l'acide azotique. Lorsqu'on verse un peu

d'acide azotique sur de la tournure de cuivre, une réaction vive à lieu, il se forme de l'oxyde de cuivre et de l'azotate de cuivre. Si l'on évapore à siccité le mélange et si on le calcine à une température ménagée, l'acide azotique se décompose en acide hypoazotique et en oxygène. On obtient ainsi un résidu noir, qui est de l'oxyde de cuivre pur. C'est de cette manière qu'on prépare souvent l'oxyde de cuivre qui sert pour les analyses et pour la coloration de certaines poteries.

Il arrive quelquefois qu'en traitant un métal par l'acide azotique on ne forme pas d'azotate, tout en attaquant le métal. Ainsi l'étain traité par l'acide azotique ne donne pas d'azotate d'étain; mais il se transforme en une matière blanche, insoluble dans l'eau, appelée *acide stannique;* de même l'antimoine, au contact de l'acide azotique, engendre de l'acide antimonieux ou de l'acide antimonique, selon les réactions.

4° Quand il s'agit de produire un oxyde jouant le rôle d'acide, il faut quelquefois le concours d'un acide et d'une base. Ainsi, pour faire l'acide chromique, on chauffe le fer chromé avec du carbonate de potasse, puis on filtre la dissolution et on la traite par un acide; la coloration rouge qui se produit est due à l'acide chromique, qui peut cristalliser par le refroidissement.

5° On prépare un grand nombre d'oxydes en décomposant leurs sels en dissolution par la potasse, la soude ou l'ammoniaque; quand l'oxyde séparé est insoluble dans l'eau, on obtient l'oxyde en combinaison avec l'eau, il suffit de filtrer la liqueur pour le séparer. Ainsi, lorsque dans une dissolution de sulfate de peroxyde de fer on verse de la potasse, on obtient une dissolution de sulfate de potasse et on a un précipité ocreux qui est l'hydrate de peroxyde de fer. A la place de la potasse, on se sert souvent avec avantage de l'ammoniaque, parce que l'on peut chasser facilement par la chaleur l'eau et l'ammoniaque en excès qui peuvent rester dans l'oxyde, tandis qu'en employant la potasse ou la soude, on a presque toujours un mélange d'oxyde précipité et de potasse ou de soude. En général, on fait usage de la potasse quand un excès d'ammoniaque dissout le précipité. Par exemple, quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient d'abord un précipité d'un sous-sel de cuivre; mais si l'ammoniaque est en excès, une décomposition a lieu et on a une dissolution bleue, très-transparente, appelée *bleu céleste.*

SULFURES

626. **Historique.** — Le soufre a une grande analogie avec

l'oxygène ; comme lui, il se combine avec les métaux ; c'est pourquoi les oxydes et les sulfures ont une très-grande ressemblance.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SULFURES

1° *Eclat.* Il y a beaucoup de sulfures qui jouissent de l'éclat métallique : ainsi la *galène* ou sulfure de plomb, le sulfure d'antimoine, la pyrite de fer cristallisée ont un éclat particulier plus ou moins brillant. Le sulfure de cobalt possède aussi de l'éclat. On rencontre encore cette propriété dans certains sulfures artificiels, comme l'*or mussif*, le protosulfure d'étain.

2° *Transparence.* Quelques sulfures, sous la forme de lames minces, sont transparents : par exemple, la *blende* ou sulfure de zinc, le *cinabre* ou sulfure de mercure ; mais cette propriété est exceptionnelle.

3° *Etat cassant.* Les sulfures sont cassants et faciles à réduire en poudre ; c'est à cause de cela que le fer, lorsqu'il contient quelques millièmes de soufre, devient cassant ; il est alors plus fusible que s'il était dans un plus grand état de pureté. En général, le soufre contenu dans un métal le rend cassant.

4° *Couleur.* La couleur des sulfures est variable, elle dépend du mode de préparation. Un même sulfure peut être noir ou rouge. Par exemple, quand on met en contact un sel de mercure avec de l'hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure noir. Si l'on traite au contraire un oxyde de mercure par un sulfure alcalin, on produit un sulfure rouge de mercure. Lorsqu'on chauffe du mercure avec du soufre, on engendre un sulfure noir de mercure, qui devient rouge par une chaleur suffisante. Les sulfures à l'état de division présentent une couleur vive qu'on utilise souvent dans la peinture. Ainsi le sulfure de cadmium est employé comme couleur jaune, sous le nom de *laque de cadmium*, dans la peinture fine ; le cinabre et le vermillon, qui sont des sulfures de mercure, servent également pour colorer la cire à cacheter de bonne qualité, le caoutchouc, etc. ; le bisulfure d'étain (or mussif) a son application dans la peinture pour donner le ton de l'or. Dans l'analyse chimique, on utilise la coloration des sulfures pour reconnaître les métaux.

5° *Solubilité.* En général, les sulfures métalliques ne sont pas solubles dans l'eau ; il n'y a guère que les sulfures de potassium, de sodium, de strontium et de magnésium qui le soient.

6° *Conductibilité.* Les sulfures sont assez bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SULFURES

1° *Action du soufre sec.* Le soufre peut se combiner, comme

l'oxygène, directement avec les métaux; toutefois, l'oxygène étant gazeux, tandis que le soufre étant solide, la formation des sulfures exige une température suffisante pour que le contact des deux corps ait lieu. Ainsi si dans un matras, on mélange du soufre avec du cuivre divisé, on ne produit pas de sulfure de cuivre; mais si l'on chauffe le mélange vers 110° à 115°, la combinaison a lieu avec une vive incandescence.

Quand le métal est liquide, la combinaison peut s'effectuer directement. Par exemple, lorsqu'on mêle du soufre en poudre avec du mercure, au bout d'un certain temps, si la température est suffisante, il se fait du sulfure de mercure.

2° *Action du soufre humide.* La combinaison a lieu quelquefois à la température ordinaire lorsque l'eau intervient dans le mélange. Ainsi, quand on fait une pâte avec du soufre en poudre, de la limaille de fer et un peu d'eau, au bout d'un certain temps on constate une élévation de température assez considérable. L'expérience réussit bien si l'on mêle dans un vase avec de l'eau chaude 2 parties de limaille de fer et 1 partie de soufre; le mélange noircit peu à peu, bientôt l'eau s'évapore en répandant des fumées. Cette expérience porte le nom de *volcan de Lémeri*, parce que ce philosophe s'était imaginé qu'il y avait de l'analogie entre la formation de ce sulfure et l'éruption d'un volcan. Ce qui l'avait conduit à cette interprétation qui est inexacte, c'est qu'en enfermant cette matière dans la terre, il avait engendré une espèce de phénomène volcanique; au bout d'un certain temps, la terre s'était soulevée.

3° *Combinaison directe des métaux avec le soufre.* Presque tous les métaux se combinent directement avec le soufre; il n'y a guère que le zinc, l'aluminium, l'or, le platine et quelques autres métaux qui fassent exception. Le zinc et l'aluminium sont très-oxydables; mais ils ont peu d'affinité pour le soufre, car on peut distiller un mélange de zinc et de soufre sans qu'il y ait combinaison. Cependant il ne faudrait pas conclure de cette expérience que le zinc, l'aluminium, etc., ne puissent pas former de sulfures; seulement, pour le succès de la combinaison, il faut recourir à une autre méthode de sulfuration.

4° *Action de l'oxygène.* Quand un sulfure se trouve en contact avec l'oxygène ou avec l'air dans des conditions convenables, il s'oxyde toujours; mais le produit peut varier selon la nature du sulfure et le degré d'oxydation. A une température élevée, un sulfure en présence de l'air sec s'oxyde toujours. Lorsque le sulfure appartient à la première section, il se fait un grillage et il en résulte un sulfate par suite de l'absorption de l'oxygène. En

général, toutes les fois qu'un sulfure est indécomposable par la chaleur, comme le sulfure de baryum, le sulfure de magnésium, le sulfure de plomb, le sulfure de potassium, il se change en sulfate :

$$PbS+O^4=PbO,SO^3.$$

L'action peut varier selon la température. Il y a des sulfures qui, par la chaleur, se transforment en sulfates et qui, à une température plus élevée, se décomposent en donnant naissance à un oxyde ou au métal lui-même; tels sont le sulfure d'argent, le sulfure de zinc :

$$AgS+O^4=AgO,SO^3.$$

Le sulfate d'argent chauffé fortement perd son acide sulfurique, devient d'abord de l'oxyde d'argent et enfin de l'argent métallique. Le sulfure de zinc chauffé modérément produit d'abord du sulfate de zinc; chauffé plus fort, il devient de l'oxyde de zinc. Le sulfure de fer s'oxyde également à l'air humide et donne lieu à du sulfate de fer. Certaines pyrites s'oxydent plus vite que d'autres: par exemple, celles qui présentent une texture rayonnée.

627. **Caractère d'un sulfure changé en sulfate.** — Pour constater qu'un sulfure s'est changé en sulfate, on en dissout un peu dans de l'eau, puis on y ajoute une dissolution d'un sel de baryte (chlorure ou azotate) ; s'il se fait un précipité, c'est que le sulfure s'est transformé en sulfate.

628. **Grillage des sulfures.** — La plupart des sulfures métalliques grillés à l'air donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à un résidu qui est l'oxyde. Quand on chauffe cet oxyde au contact du charbon, l'oxygène est absorbé par le charbon sous forme de gaz, et le métal devient libre. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation d'un grand nombre de métaux.

629. **Utilisation du grillage.** — Depuis un certain nombre d'années, on utilise le grillage des sulfures pour préparer l'acide sulfurique. Ainsi, quand on soumet le sulfure de fer au grillage, on obtient de l'acide sulfureux qu'on convertit en acide sulfurique, et on a pour résidu du sesquioxyde de fer. Jusqu'à présent il n'y a pas eu d'avantage à extraire le fer de ce produit, parce que les oxydes de fer que la nature fournit sont suffisamment abondants. Ce qui est à remarquer, c'est que quand la pyrite de fer est en combustion, elle brûle sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. Les $\frac{9}{10}$ de l'acide sulfurique du commerce proviennent de la combustion du soufre des pyrites, depuis que le prix du soufre venant de la Sicile a augmenté.

630. Action de l'oxygène sur un sulfure alcalin. — Quand on fait agir l'oxygène ou l'air sur un sulfure alcalin, en présence de l'eau, on obtient des produits assez complexes. Les sulfures alcalins sont nombreux : ainsi le potassium forme avec le soufre cinq composés, savoir : le *monosulfure de potassium*, KS; le *bisulfure*, KS^2; le *trisulfure*, KS^3 ; le *quadrisulfure*, KS^4; le *pentasulfure*, KS^5. En général, on désigne sous le nom de *monosulfure de potassium* le premier de ces sulfures, et les autres simplement sous le nom de *polysulfures de potassium*.

Le monosulfure de potassium en dissolution dans l'eau est incolore; les polysulfures, au contraire, sont colorés en jaune. A l'air, le monosulfure prend une couleur jaunâtre, parce que, sous l'action de l'acide carbonique de l'air, il se forme un carbonate alcalin, et le soufre en excès se porte sur le monosulfure restant.

Quand on expose à l'action de l'air une dissolution de sulfure de baryum, sous l'influence de l'acide carbonique il se fait du bisulfure de baryum et du carbonate de baryte :

$$2BaS+O+CO^2=BaO,CO^2+BaS^2.$$

Le bisulfure de baryum est coloré; mais si l'on conserve la dissolution de bisulfure de baryum au contact de l'air, elle finit par se décolorer en donnant naissance à de l'acide hyposulfureux, qui, avec la baryte, engendre de l'hyposulfite de baryte cristallisable :

$$BaS^2+3O=BaO,S^2O^2.$$

631. Caractères des polysulfures alcalins. — Un caractère des polysulfures alcalins, c'est de donner naissance à un dépôt de soufre et à de l'hydrogène sulfuré quand on les met en contact avec un acide. Un autre caractère non moins remarquable, c'est que, lorsqu'on verse une dissolution d'un sulfure alcalin dans un sel d'argent, on obtient un précipité blanc, qui prend rapidement une teinte jaunâtre à l'air et qui finit par devenir noir.

Pour montrer l'action d'un acide sur un sulfure alcalin, il suffit de verser un peu d'acide sulfurique dans une dissolution de sulfure de potassium ; il se fait du sulfate de potasse et de l'hydrogène sulfuré qui noircit le papier de plomb.

$$KS+SO^3,HO=KO,SO^3+HS.$$

Lorsqu'au lieu d'opérer sur un monosulfure, on agit sur un bisulfure, on obtient en outre un précipité de soufre :

$$KS^2+SO^3,HO=KO,SO^3+HS+S.$$

632. **Préparation des sulfures.** — On prépare les sulfures par plusieurs procédés :

1° On peut préparer directement beaucoup de sulfures en chauffant le métal avec du soufre. C'est ainsi que, dans les laboratoires, on prépare le sulfure de mercure, le sulfure de fer, le sulfure de cuivre.

2° On obtient certains sulfures en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur leurs oxydes ou leurs sels en dissolution. Ainsi, pour obtenir le monosulfure de potassium, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de potasse. Mais pour le succès de l'opération, il faut partager la dissolution de potasse en deux parties égales ; on fait arriver le gaz hydrogène sulfuré dans l'une d'elles, puis on les mêle ensemble ; de cette manière on évite la formation du sulfhydrate de sulfure de potassium.

3° On peut réduire un sulfate par le charbon. Ainsi, en chauffant du sulfate de baryte avec du charbon, on obtient du sulfure de baryum, il se dégage de l'oxyde de carbone :

$$BaO,SO^3+4C=BaS+4CO.$$

633. **Utilité des sulfures alcalins.** — Dans les laboratoires, on fait un grand usage des dissolutions de sulfures alcalins pour reconnaître, par la coloration, les sels métalliques. Ainsi, quand on verse dans une dissolution d'un sel de cuivre, d'argent, de plomb, de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque, on a un précipité noir de sulfure. En médecine, on emploie le sulfure de potassium contre la gale.

CHLORURES MÉTALLIQUES

634. **Action du chlore sur les métaux.** — Le chlore a une grande affinité pour les métaux. C'est à cause de cette propriété qu'un grand nombre de chlorures peuvent s'obtenir par l'action directe du chlore sur le métal. Il n'y a guère que le platine qui ne se combine pas directement avec le chlore ; mais, pour que la combinaison ait lieu, il faut toujours employer le métal à l'état de grande division. Ainsi, quand on verse de l'antimoine réduit en poudre, de l'arsenic dans un flacon plein de chlore, il se fait du chlorure d'antimoine volatil ou du sulfure d'arsenic, et la combinaison s'effectue avec chaleur et lumière.

Lorsqu'on introduit dans un flacon plein de chlore du cuivre divisé ou de la limaille de fer préalablement chauffée, la réaction

a encore lieu avec chaleur et quelquefois lumière. L'affinité du chlore pour les métaux est si grande que presque tous les oxydes métalliques sont décomposés par le chlore. Par exemple, quand on fait passer un courant de chlore sec (fig. 145) dans un

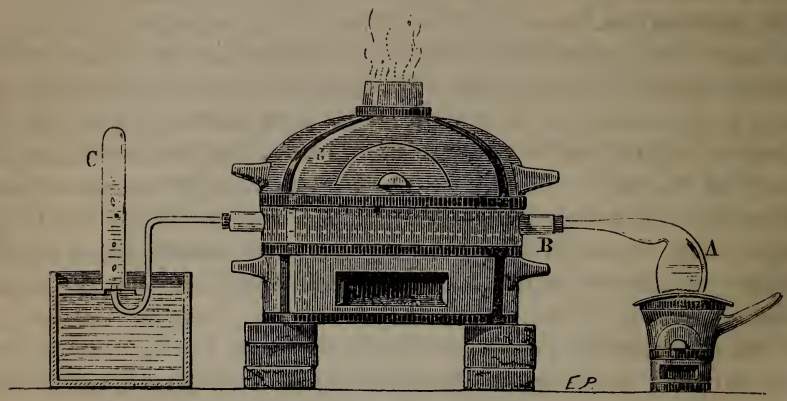

Fig. 145.

tube de porcelaine sur de la chaux chauffée au rouge, il se fait du chlorure de calcium, et de l'oxygène se dégage :

$$Cl + CaO = CaCl + O.$$

635. **État des chlorures.** — L'état des chlorures est variable. Certains chlorures sont liquides; ce sont, en général, ceux qui renferment le plus de chlore, comme le perchlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine, de titane. Beaucoup sont volatils et peuvent être obtenus par distillation ; le plus volatil est toujours celui des chlorures qui contient le plus de chlore.

Le plus grand nombre des chlorures sont solides, et ce sont toujours les combinaisons qui renferment le moins de chlore. Ainsi le protochlorure d'antimoine est solide, tandis que le perchlorure, qui est volatil, est liquide; le protochlorure d'étain est solide et le bichlorure, qui est très-volatil, est liquide; le protochlorure de fer et le perchlorure sont solides, mais le dernier est volatil. Le sel marin (chlorure de sodium) soumis à l'action de la chaleur devient volatil : c'est même à cause de cette propriété qu'on s'en sert pour vernir les poteries.

636. **Action de la chaleur.** — Les chlorures sont, en général, indécomposables par la chaleur ; il n'y a guère que les chlorures de la dernière section qui puissent se décomposer. La lumière décompose en partie le chlorure d'argent ; elle donne lieu à un

corps insoluble dans l'ammoniaque, dans les hyposulfites. Cette réaction est utilisée dans la photographie.

637. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène est sans action sur les chlorures métalliques de la première et de la dernière section ; il agit, au contraire, sur les chlorures des autres sections.

638. **Action de l'eau.** — Les chlorures, en général, sont solubles dans l'eau, excepté le chlorure d'argent et le chlorure de mercure. Ainsi, si dans une dissolution d'azotate d'argent on verse un peu d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité de chlorure d'argent insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque. De même, si dans une dissolution d'un sel de protoxyde de mercure on verse de l'acide chlorhydrique, on obtient du protochlorure de mercure (calomel doux) insoluble dans l'eau. Quelques chlorures, comme le protochlorure d'antimoine, sont décomposables par l'eau ; d'autres sont peu solubles, comme le chlorure de plomb.

639. **Action de l'hydrogène.** — Quand on fait passer un courant d'hydrogène sur un chlorure des quatre dernières sections, sous l'influence d'une certaine température, une décomposition a lieu, le métal devient libre et de l'acide chlorhydrique se dégage. C'est de cette manière qu'on décompose le chlorure de fer quand on veut avoir du fer cristallisé pur.

640. **Action des métaux.** — En général, un métal d'une section réduit les chlorures des métaux des sections supérieures. C'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'aluminium, qui s'effectue en traitant convenablement le chlorure d'aluminium par le sodium.

641. **Préparation des chlorures.** — On obtient les chlorures de plusieurs manières.

1° On peut préparer d'une manière générale les chlorures en mettant le métal en contact directement avec le chlore ou en décomposant un oxyde par le chlore. Il y a cependant quelques oxydes qui résistent à l'action du chlore, comme l'alumine, l'oxyde de chrome, l'urane.

2° On obtient toujours un chlorure quand on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'un oxyde avec du charbon porté à une certaine température. C'est de cette manière qu'on prépare le chlorure d'aluminium.

3° On prépare les chlorures en attaquant le métal par l'acide chlorhydrique à chaud ou à froid, selon les métaux, ou simplement en traitant un sulfure ou un carbonate par cet acide.

4° On emploie quelquefois l'action d'un chlorure moins avide de chlore que celui qu'on veut former. Ainsi, pour obtenir du chlorure

d'antimoine, on chauffe un mélange de bichlorure de mercure et d'antimoine pulvérisé.

ALLIAGES MÉTALLIQUES

642. **Métaux en usage.** — Les métaux employés isolément sont peu nombreux, on ne compte guère que le fer, le cuivre, le plomb, l'étain, le zinc, le platine, l'aluminium, le mercure et le magnésium; les autres servent sous forme d'alliages. Il y a même des métaux qui ne peuvent s'employer qu'à l'état d'alliages, parce que les uns sont trop cassants, comme le bismuth, l'antimoine, le nickel, d'autres trop durs ou peu fusibles, comme le nickel; quelques-uns, comme l'or, l'argent, sont tellement malléables que l'on ne pourrait pas les utiliser sans les associer. Dans un grand nombre de cas, on combine un métal cassant avec un métal mou, comme le plomb avec l'antimoine, le cuivre avec le zinc. L'antimoine pris isolément serait trop cassant et le plomb trop mou. De même le cuivre rouge est d'un prix trop élevé; mais, associé au zinc, il résiste mieux à l'action de l'air et coûte moins cher.

Les alliages sont produits par l'association de deux ou plusieurs métaux fusibles; ils se forment à une température plus ou moins élevée.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES

643. **Nature d'un alliage.** — Il n'est pas possible de dire d'une manière absolue si un alliage est un mélange ou une combinaison. En effet, quand on associe deux ou plusieurs métaux entre eux, on peut obtenir un composé défini ou un mélange, selon les quantités de l'un des métaux par rapport aux autres. Souvent même, dans un alliage, on a une dissolution d'un mélange et d'une combinaison dans un métal. C'est à cause de cela qu'on admet que les alliages sont de véritables combinaisons à proportions définies, dissoutes dans un excès de l'un des métaux. Quand on associe deux ou plusieurs métaux équivalent pour équivalent, on obtient une combinaison chimique; car si l'on brasse la matière, on voit la température s'élever, et souvent on obtient un composé cristallisé, surtout quand les poids de chacun des métaux sont en rapport avec leurs équivalents. Néanmoins, il ne faudrait pas dire d'une manière absolue, toutes les fois qu'on rencontre des cristaux dans un alliage, il y a eu combinaison; il suffit, en

effet, que les métaux alliés ensemble cristallisent dans le même système pour qu'il s'en rencontre dans le composé. La cristallisation ne suffit donc pas pour indiquer s'il y a eu combinaison. Certains métaux paraissent en outre pouvoir se présenter sous deux formes cristallines. Ainsi, quelques-uns, cristallisant seuls, affectent une forme, et cristallisant avec d'autres métaux, ils prennent la forme de ces derniers.

Les propriétés physiques des alliages sont une preuve de l'existence d'un composé défini. En effet, les alliages n'ont pas toujours d'une manière exacte les propriétés des corps pris isolément. Par exemple, la fusibilité d'un alliage devrait être la moyenne de celle des métaux à l'état isolé; or elle est presque toujours différente; il y a donc combinaison. Lorsque l'alliage est constitué en dehors des équivalents, on obtient un mélange. Il y a des alliages qui se présentent toujours à l'état cristallisé, comme l'amalgame de sodium, l'arbre de Diane. Ainsi, lorsqu'on mêle du mercure avec du sodium coupé en petits morceaux, la température s'élève, il se fait un alliage qui prend la forme cristalline. De même, lorsque dans une dissolution d'azotate d'argent on verse du mercure, au bout de très-peu de temps l'argent se précipite en combinaison avec le mercure; il se produit une végétation métallique appelée *arbre de Diane*, parce que l'argent était autrefois consacré à Diane.

Quand on associe 3 parties de cuivre avec 7 d'étain, ou 19 de cuivre avec 81 d'étain, on obtient aussi un alliage qui cristallise facilement; mais on ignore si ces métaux ne cristallisent pas naturellement de la même manière. En général, dans un alliage, on cherche à faire un métal d'un grain fin, serré; tandis qu'un produit cristallisé est cassant.

644. **Densité des alliages.** — La densité d'un alliage est tantôt plus grande et tantôt plus petite que la densité moyenne des métaux; elle est plus grande pour les alliages de cuivre et de zinc, de cuivre et d'étain, que celle déduite par le calcul; au contraire, elle est plus petite pour les alliages d'or et de cuivre, d'argent et de cuivre, etc. La différence est quelquefois assez forte. Ainsi, pour un alliage de 1 d'étain et 3 de cuivre, la densité calculée est 8,208, tandis qu'en faisant l'expérience, on trouve 8,954. On ne peut donc pas déduire la composition d'un alliage de sa densité.

645. **Conductibilité, malléabilité.** — La conductibilité des alliages pour la chaleur, l'électricité, ne peut pas être indiquée par celle des métaux. Il en est de même de la dureté et de la malléabilité des alliages. En général, les alliages sont plus durs et plus

élastiques que les métaux constituants; néanmoins ils peuvent être travaillés. Ainsi, le laiton est malléable; mais il l'est moins que le cuivre rouge.

646. **Fusibilité des alliages.** — La fusibilité des alliages est toujours plus grande que celle du métal le moins fusible qui entre dans la combinaison et du métal le plus fusible. Ainsi, pour la soudure des plombiers, on fait usage d'un alliage de plomb et d'étain; le plomb fond à 335° environ et l'étain à 228°, et leur alliage fond à 180°. La fusibilité d'un alliage est importante à connaître, parce que, pour souder deux métaux, il faut toujours un alliage plus fusible que chacun d'eux. Comme exemple d'alliage fusible, on peut citer l'alliage de Darcet, composé de 8 de bismuth, 5 de plomb et 3 d'étain; il fond à 94°,5. On s'en est servi longtemps pour les soupapes des machines à vapeur; on l'emploie encore pour stéréotyper les impressions. Il suffit d'en suspendre un morceau dans la vapeur d'eau bouillante pour qu'il fonde. Mais l'alliage le plus fusible après ceux de mercure est l'alliage qui est formé de 1 de cadmium, 6 de plomb et 7 de bismuth; il fond à 82°.

Dans les alliages, on évite la combinaison définie en ajoutant un excès de l'un des métaux.

647. **Liquation.** — Il arrive souvent qu'un alliage, en se solidifiant, se décompose en partie; ce phénomène porte le nom de *liquation*. C'est un obstacle à un alliage homogène; au moment du refroidissement, la masse se transforme en plusieurs alliages cristallisant différemment; à l'intérieur se trouve l'alliage le plus fusible. Cet effet a lieu surtout dans le bronze des canons. La combinaison des métaux étant plus fusible que l'alliage se liquéfie la première et suinte à travers le reste de la masse. C'est à cause de cela qu'on trouve souvent des grains d'étain ou de cuivre au milieu de l'alliage. La liquation rend l'analyse d'un alliage difficile, parce que les parties extérieures ont quelquefois une composition différente de celle du centre.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ALLIAGES

648. **Action de l'oxygène.** — Les propriétés chimiques des alliages consistent essentiellement dans l'action que l'oxygène et les acides exercent sur eux. En général les alliages sont moins oxydables que les métaux qui entrent dans leur composition : par exemple le bronze (cuivre et étain), le laiton (cuivre et zinc) résistent mieux à l'action de l'air que l'étain, le zinc et le cuivre;

quand la *patine* (1) est formée, l'alliage de cuivre se conserve toujours.

La résistance à l'action de l'air et de l'eau dépend aussi des tendances électro-chimiques des métaux qui constituent l'alliage. Ainsi, lorsque deux métaux présentent la même nature d'électricité; quand ils sont, par exemple, tous les deux *électro-positifs*, ils s'oxydent moins vite que si l'un est électro-positif et l'autre électro-négatif. C'est à cause de cette propriété que l'alliage de cuivre et de zinc résiste à l'air, tandis qu'un alliage formé d'un métal électro-positif et d'un métal électro-négatif ne peut pas se conserver à l'air, comme l'alliage de plomb et d'étain, qui s'oxyde à une température élevée. C'est à cause de cela qu'on recouvre toujours de poussier de charbon la soudure des plombiers en fusion. L'alliage d'antimoine et de fer se conserve bien au contact de l'atmosphère; mais à l'état de division, il brûle. C'est cet alliage qui porte le nom d'*alliage de Réaumur*. Frotté avec une lime, il fait feu.

L'alliage formé d'antimoine et de potassium s'oxyde lentement à l'air; divisé, il s'oxyde vite, et à l'air humide il détone. La cause d'oxydation de cet alliage provient de ce que l'antimoine fait avec l'oxygène un acide et le potassium une base. On le conserve dans l'huile de naphte.

Pour le préparer, on calcine dans un creuset un mélange d'émétique et de noir de fumée en excès. Cet alliage décompose l'eau à la température ordinaire comme le potassium.

Quand on fond ensemble 1 partie d'antimoine et 3 parties de zinc, on obtient encore un alliage cristallisé qui décompose l'eau chaude. Dans cette réaction, le zinc et l'antimoine s'oxydent et forment de l'antimonite de zinc. Pris isolément cependant, ces métaux ne décomposent pas l'eau.

649. **Préparation des alliages.** — En général on prépare les alliages en fondant les métaux dans un creuset. Pour le succès de l'opération, il est bon de mettre à la surface de l'alliage en fusion du poussier de charbon de bois, afin de préserver le composé du contact de l'oxygène de l'air. Il faut aussi fondre d'abord le métal le plus difficile à fondre; en outre, si l'un des métaux est volatil, comme le zinc, à une certaine température, il faut en ajouter un excès.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES

650. **Alliages de cuivre.** — Le cuivre donne naissance à un

(1) On nomme *patine* la couche d'oxyde qui se forme à la surface d'un alliage.

grand nombre d'alliages dont les plus importants sont les *bronzes* et les *laitons*.

BRONZES

651. **Bronzes.** — Le bronze est un alliage essentiellement formé de cuivre et d'étain. Les anciens connaissaient peu le fer et l'acier; c'était avec le bronze qu'ils fabriquaient leurs armes et leurs instruments aratoires. Selon la proportion des métaux, ils obtenaient avec le cuivre et l'étain des alliages qui ont des propriétés différentes.

652. **Propriétés des bronzes.** — Le cuivre et l'étain peuvent s'associer en toute proportion. Quand on ajoute au cuivre 2 à 3 pour cent d'étain, il prend une teinte jaunâtre et devient plus dur. Lorsque l'alliage renferme 5 pour cent d'étain, il est plus dur que le cuivre rouge; il constitue alors l'alliage employé pour médailles. Si l'on ajoute plus d'étain encore, par exemple si l'on ajoute, pour 93 de cuivre, 7 d'étain, on obtient un alliage beaucoup plus dur, qui sert à former les coins avec lesquels on fabrique la monnaie. A mesure que la proportion d'étain augmente, l'alliage devient plus blanc et plus sonore; on atteint le maximum de blancheur quand l'alliage renferme 35 pour cent d'étain; il est susceptible alors de poli, mais il est très-cassant. Cet alliage constitue celui des télescopes. Il existe des alliages intermédiaires, qui sont blancs et sonores, comme les alliages qu'on prépare pour la fabrication des cloches et des tamtams.

Lorsqu'un alliage de cuivre et d'étain contient plus de 35 pour cent d'étain, il est toujours blanc; mais il devient malléable.

Ces alliages se conservent à l'air; mais leur durée ne peut pas être attribuée au défaut d'oxydation, car tous ces alliages s'oxydent à la surface; il s'y développe ce qu'on appelle la *patine* des statues, qui empêche une altération plus profonde. L'oxydation est due à la formation d'un sous-carbonate de cuivre et d'une petite quantité de sous-azotate. On cherche même à développer cette oxydation à l'aide du vinaigre et du sel ammoniac, quand on ne doit pas vernir l'alliage.

653. **Usages du bronze.** — Les usages du bronze varient selon les proportions des métaux qui le composent. Ainsi on s'en sert pour faire des statues, des médailles, de la monnaie, des canons, des cloches, des sonnettes, des pendules, des tamtams, des miroirs télescopiques. On l'emploie pour fabriquer les coussinets qui doivent résister à de grands frottements et pour faire les feuilles métalliques qui servent à doubler les navires.

COMPOSITION DE QUELQUES BRONZES STATUAIRES, D'APRÈS M. PÉLIGOT.

	Cuivre	Étain	Zinc	Plomb
	—	—	—	—
Bronze des frères Keller, sous Louis XIV . . . . . Ce bronze, sous l'influence du temps, a pris une coloration verdâtre très-estimée.	91	5,5	2	1,5
Statue de Napoléon (place Vendôme, 1833). . . . . Le plomb qui entre dans la composition peut venir des impuretés de l'alliage; cependant on en ajoute toujours un peu, parce que le métal est plus fusible et se travaille mieux au burin.	84,8	5,8	6	2,7
Génie de la Liberté (colonne de Juillet, 1836)	92	3	4,2	0,7
Statue de Jean-Jacques Rousseau à Genève	85,6	6,2	7,8	0,4
Statue de Henri IV (pont Neuf, 1817)	89,2	5	3.5	1,2

1° *Bronze statuaire.* Le bronze statuaire présente une composition variable. Dans l'antiquité, il a existé des statues en cuivre rouge; mais comme ce métal est plus altérable, ces statues ont disparu, excepté les chevaux qui se trouvent sur la place Saint-Marc, à Venise; ils se composent de plaques de cuivre agrafées. La confection des statues en bronze remonte à la domination romaine et même au delà; on en trouvait à Rome, à Athènes, à Rhodes. Les alliages dont on se sert doivent avoir certaines qualités; il faut qu'ils soient fusibles à une température élevée, qu'ils puissent couler rapidement et que la statue coulée puisse être ciselée. Un alliage de cette nature doit résister à l'action de l'air. Parmi les différentes sortes de bronze employées, on cite comme un des types les plus beaux les bronzes des frères Keller, du temps de Louis XIV.

2° *Bronze des doreurs.* Le bronze des doreurs qu'on emploie à Paris pour faire les pendules et les objets d'ornement, diffère du bronze des statues; il est fait avec économie, c'est un véritable laiton composé en moyenne de 63,7 de cuivre, 2,5 d'étain, 0,2 de plomb et 33,6 de zinc pour cent.

3° *Fabrication des médailles.* Les alliages pour médailles doivent être très-durs; il faut les recuire beaucoup. Aujourd'hui, on ne fait plus les médailles avec du bronze, on les fabrique avec du cuivre rouge, qu'on bronze ensuite avec de l'oxyde de fer délayé dans de l'huile, ou avec un composé formé de 1 kilog. de vinaigre

dans lequel on fait dissoudre 15 grammes de sel ammoniac et 15 grammes de sel marin ; on ajoute au mélange 30 grammes d'ammoniaque, et on applique cette peinture au pinceau ; il se forme de l'acétate de cuivre qui constitue la patine.

4° *Monnaie.* En France, la monnaie de bronze est un alliage de 95 de cuivre, 4 d'étain et 1 de zinc ; le composé est suffisamment dur et malléable pour que le frappage se fasse à la presse. En Italie, la monnaie de bronze ne contient pas de zinc, elle est formée de 95 de cuivre et 5 d'étain. Mais cet alliage présente des piqûres et a une teinte plus noire que le nôtre.

5° *Bronze des canons.* Le bronze des canons doit être plus dur que celui des statues. En France, il est composé de 100 de cuivre et 11 d'étain ; en Angleterre, on met 100 de cuivre et 12 d'étain ; mais il faut toujours employer une proportion d'étain plus considérable, parce que l'étain s'oxyde un peu pendant l'opération et que l'alliage subit les effets de la liquation. En effet, lorsque le composé à été coulé et qu'il se refroidit, il se sépare en deux alliages : la portion en contact avec le moule, qui se refroidit la première, et la partie du milieu, qui devient plus riche en étain.

On fond l'alliage dans des fourneaux à réverbère et on le coule dans un moule dont la position est verticale. On fait surmonter la pièce d'un vide dans lequel on coule ensuite une masse considérable de l'alliage appelée *masselotte.* La portion qui est dans le moule, pressée par ce poids, paraît mieux conserver son homogénéité. On coupe ensuite la pièce de manière à avoir un alliage contenant 90 de cuivre et 10 d'étain. Quand on coule cet alliage, on associe à des métaux neufs des métaux de rebut.

6° *Alliage sonore.* Lorsque l'alliage renferme 20 pour cent d'étain, il devient plus cassant ; mais, en même temps, il est plus sonore. Ainsi, pour le métal des cloches, on emploie un alliage contenant 78 de cuivre et 22 d'étain. Les tamtams, les cymbales sont en général un composé de 80 de cuivre et 20 d'étain. Dans ces alliages, il y a toujours un peu de plomb, d'antimoine et même de zinc, selon les circonstances. D'après M. Girardin, la cloche du beffroi de Rouen contient 71 de cuivre, 26 d'étain, 1,8 de zinc et 1,2 de fer ; mais il n'y a pas d'argent. Au moment de la fusion du métal, on ajoute, dit-on, un peu d'argent ; c'est une erreur que les fondeurs aiment à propager, parce que l'argent qu'on leur donne pour cet usage, mis dans le fourneau, passe toujours dans le cendrier comme bénéfice.

7° *Cymbales et tamtams.* L'alliage des tamtams et des cymbales est formé de 80 de cuivre et de 20 d'étain ; mais la fabrication des tamtams offre des difficultés telles qu'il n'y a qu'en Chine et en

Turquie qu'on les fasse bien; en France, et même en Europe, on ne sait pas les travailler; il y a un tour de main qu'il n'a pas encore été possible de connaître. Quand on a essayé de faire des cymbales avec l'alliage indiqué par l'analyse, on obtenait des instruments cassants. Darcet avait reconnu autrefois que cet alliage soumis à la trempe devient malléable et peut être travaillé au marteau. Il en est de même de l'alliage monétaire emprunté aux cloches.

Ainsi, pour travailler les sols de cloche, il suffit de les chauffer au rouge et de les tremper. Il y a vingt ans environ, on a essayé de faire à l'Ecole des arts-et-métiers d'Angers des tamtams. On coulait l'alliage dans le sable, puis on le chauffait au rouge et on l'arrosait; de cette manière, il se laissait travailler. Par cette méthode, on arrive bien à donner à la pièce la malléabilité nécessaire; mais on n'empêche pas le métal de se gercer; il faut alors faire des réparations qui ôtent de la sonorité à l'instrument.

8° *Télescopes, miroirs.* Lorsque la proportion d'étain devient supérieure à 26 pour cent, on a un alliage blanc, fragile, qui sert pour télescopes et pour miroirs. Ainsi l'alliage des télescopes est formé de 66 de cuivre et de 33 d'étain; celui des miroirs antiques contient 62 de cuivre, 32 d'étain et 6 de plomb.

9° *Coussinets, laminoirs, etc.* Pour coussinets, laminoirs, roues motrices, têtes de bielle, on fait usage d'un bronze composé de 90 de cuivre, 8 d'étain et 2 de zinc; on a ainsi un bronze résistant sans être cassant. Un peu de zinc donne au métal un grain plus fin et un poli plus facile; mais la présence du plomb nuit à l'alliage. Quand on veut fabriquer une pièce résistante, on diminue la proportion d'étain.

10° *Bronze pour le doublage des navires.* Depuis plusieurs années on fait des feuilles de bronze pour doubler les navires. Pendant longtemps on a employé le cuivre rouge, le laiton; on a essayé le zinc. Le bronze dont on se sert aujourd'hui renferme de 3 à 6 pour cent d'étain. Cependant on ne connaît pas encore les conditions du meilleur bronze; on a remarqué toutefois que les bronzes qui résistent le moins sont ceux qui ne sont pas homogènes. Quand le bronze contient moins de 3 pour cent d'étain, il ne dure pas; quelquefois on rencontre à la surface de ces bronzes une couche blanc-verdâtre d'oxyde d'étain.

11° *Bronze d'aluminium.* Le cuivre allié à l'aluminium constitue un alliage précieux. On fait aujourd'hui des fils contenant 90 de cuivre et 10 d'aluminium, ou 95 de cuivre et 5 d'aluminium. Ce dernier alliage peut être forgé comme le fer; il prend le poli de l'acier.

12° *Similor, chrysocale.* Lorsque la quantité de cuivre est considérable par rapport à l'étain, on obtient un alliage qui imite l'or; c'est celui qu'on connaît sous les noms de *similor, chrysocale, or de Manheim, poudre pour or faux et pour bronzer.* Le similor pour doublé d'or contient 92,7 de cuivre, 2,7 d'étain et 4,6 de zinc, d'après l'analyse. On vernit ce bronze avec un vernis coloré en jaune pour lui donner la couleur de l'or et le préserver de l'oxydation.

654. **Laiton.** — Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. En général il est composé de 2 parties de cuivre et de 1 partie de zinc, ou de 67 de cuivre et de 33 de zinc. C'est un métal jaune, ductile, malléable, qui s'obtient facilement en feuilles minces et en fil fin; il est moins oxydable et moins cher que le cuivre.

655. **Préparation.** — C'est à Liége, en Belgique, que se fabrique la plus grande partie du laiton.

On fond le cuivre dans des creusets de terre réfractaire et particulièrement de terre d'Andennes, qui paraît contenir les meilleures argiles. Chaque creuset peut renfermer de 30 à 50 kilogrammes de cuivre en fusion. Lorsque le métal est fondu, on introduit le zinc. Pour le succès de l'opération, il faut toujours ajouter 1 ou 2 pour cent de zinc en plus, à cause de la perte qu'il éprouve par sa volatilité. Dès que l'alliage a été suffisamment brassé, on le coule dans des moules, de manière à faire des pláques de 25 à 30 kilogrammes qu'on recuit avant de les laminer.

656. **Usages.** — Le laiton s'emploie sous mille formes; on s'en sert pour la fabrication des épingles, pour le doublage des navires, pour faire le chrysocale, le maillechort.

1° *Epingles.* Les épingles sont formées de 67 parties de cuivre, 32 de zinc, 0,5 de plomb et 0,5 d'étain.

Pour les fabriquer, on passe d'abord à la filière le cuivre jaune, puis, par des procédés mécaniques, on le convertit en épingles. Cela fait, on les blanchit de la manière suivante : dans une marmite de fonte on introduit un amalgame d'étain contenant $\frac{1}{40}$ de son poids de mercure; on y ajoute une dissolution de crême de tartre, et on plonge dans le mélange les épingles. On porte le tout à l'ébullition pendant deux ou trois heures; il se forme du tartrate d'étain, qui se dissout; le cuivre jaune se décape et l'étain se précipite sur le laiton. On a de cette manière un étamage très-superficiel, mais suffisant.

2° *Laiton pour doublage.* On emploie encore pour doubler les navires un laiton malléable, d'une couleur plus jaune que le laiton ordinaire. Ce laiton est composé de 60 de cuivre et de 40 de zinc, additionné d'un peu de plomb qui l'empêche de *graisser*, comme on dit. Il y a peu d'alliages qui résistent à l'action de l'eau de

mer; c'est à cause de cela qu'on emploie tantôt le bronze, tantôt le cuivre et tantôt le laiton; mais, généralement, on fait usage de cuivre rouge ou de laiton.

3° *Chrysocale ou similor.* Pour imiter l'or, on emploie un alliage formé de 90 de cuivre, 8 de zinc et 2 de plomb. Le plomb n'est introduit dans l'alliage que pour lui donner de la fusibilité et, par suite, pour pouvoir le travailler. Cet alliage a l'aspect jaune de l'or; c'est même à cause de cela qu'il porte le nom de *similor.* Mais cette couleur n'est pas durable; le métal finit par s'oxyder. On le préserve du contact de l'air en le recouvrant d'un vernis coloré à chaud. Pour cela, on décape l'alliage en le trempant à chaud dans de l'acide azotique, on le sèche, puis, à l'aide d'un pinceau, on dépose sur lui un vernis coloré en jaune par de la gomme gutte, de l'aloès ou du curcuma.

4° *Maillechort.* Le maillechort est un alliage blanc présentant une teinte jaunâtre; il est formé de cuivre, de zinc et de nickel. Ce dernier métal n'est pas commun; on ne peut pas l'employer seul parce qu'il est cassant et peu fusible. Les Chinois connaissaient cet alliage depuis longtemps; on le désigne sous le nom de *pak-fond*, d'*argent blanc.* Il prend par le travail un beau poli. Sa composition varie selon ses usages : ainsi le maillechort pour cuillers renferme 50 parties de cuivre, 30 de zinc et 20 de nickel; celui qui est destiné à être laminé contient 60 parties de cuivre, 20 de zinc et 20 de nickel. L'*alfénide* est un maillechort formé de 50 de cuivre, 30 de zinc et 20 de nickel. Cet alliage présente quelque danger quand il est employé pour la fabrication des cuillers, parce qu'il prend du vert-de-gris au contact des aliments acides; mais recouvert d'argent, il n'a pas d'inconvénient. Le maillechort formé de cuivre, de zinc, de nickel et d'argent a été employé en Suisse comme monnaie; en Belgique, on a fait également une monnaie composée de 75 de cuivre, 20 de nickel et 5 de zinc. Ces monnaies ne présentent pas d'avantage; elles sont légères, il est vrai, mais difficiles à fabriquer, et de plus elles peuvent se confondre avec l'argent.

657. **Amalgames.** — Les alliages formés par le mercure sont assez nombreux et ont presque tous des applications.

1° *Amalgame de cuivre.* On forme ordinairement ce composé avec 30 parties de cuivre et 70 de mercure. On broie un sel de mercure avec du cuivre en poudre; pour le succès de l'opération, on décompose une dissolution de sulfate de cuivre par une lame de zinc, ou une dissolution de chlorure de cuivre par une lame de fer. On broie le cuivre qui s'est déposé sur la lame dans une dissolution de sulfate de mercure à une température de 60° à 70°;

le cuivre précipite le mercure de ses dissolutions, il se forme du sulfate de cuivre et un précipité de mercure. Cet amalgame présente une propriété curieuse : quand on l'a pressé dans une peau de chamois pour enlever l'excès de mercure, on a une matière très-malléable, qui peut servir pour prendre des empreintes de médailles ; il suffit de l'appliquer sur un moule en plâtre et de l'abandonner à lui-même pendant douze heures. Il devient très-dur, mais très-cassant. Les dentistes emploient cet amalgame pour plomber les dents.

2° *Amalgame d'argent.* Souvent aussi, pour plomber les dents, on se sert d'une pâte formée par un mélange de limaille d'argent et de mercure.

Ces amalgames sont mous au moment de leur préparation, ils durcissent ensuite rapidement. Pour leur rendre la malléabilité, il suffit de les chauffer un peu dans une capsule de porcelaine, après les avoir pulvérisés. On s'en sert surtout pour prendre des empreintes délicates. Il est facile de les bronzer à l'aide d'un mélange d'huile de lin et de rouge d'Angleterre.

ALLIAGES NE RENFERMANT PAS DE CUIVRE

1° *Alliage d'étain et de plomb.* Pour la poterie d'étain on se sert d'un alliage formé de 92 parties d'étain et de 8 parties de plomb. La quantité de plomb que l'on fait entrer dans la composition des vases et des mesures qui doivent recevoir du vin, du cidre, du vinaigre, etc., n'est pas indifférente à cause des dangers que présente ce métal. Il faut que l'étain soit allié au plomb pour qu'il puisse se mouler et être plus dur ; malheureusement, comme le plomb coûte moins cher, on introduit souvent dans l'alliage plus de plomb par économie. Lorsque l'alliage ne doit pas servir à la fabrication des appareils en usage dans l'économie domestique, il peut être formé de 82 d'étain et de 18 de plomb ; mais ces alliages sont quelquefois la cause d'accidents graves.

2° *Alliage d'étain et d'antimoine.* L'alliage d'étain et d'antimoine ne présente pas d'inconvénient ; on s'en sert pour faire les théières anglaises. Cet alliage, composé de 90 parties d'étain et de 10 d'antimoine, conserve très-longtemps son poli et est d'un maniement très-facile. La quantité d'antimoine peut varier selon les besoins ; il suffit d'introduire 5 pour cent d'antimoine dans l'étain pour le rendre dur. Ces alliages sont inattaquables par les acides. Pour le succès de la composition, il paraît exister un petit tour de main qui consisterait à introduire dans l'alliage un corps étranger tel qu'un peu de laiton ou de maillechort.

3° *Britannia métal.* Le *britannia métal* employé en Angleterre est composé, d'après l'analyse, de 85,7 d'étain, 10,3 d'antimoine, 2,9 de zinc et 0,9 de cuivre. Le cuivre qu'on introduit sert à lui donner de la dureté. C'est un alliage assez cher.

4° *Planches pour la musique.* Pour graver de la musique on se sert de planches ne présentant ni trop de dureté ni trop de mollesse au burin. Ces planches sont composées de plomb et d'étain durcis par l'antimoine.

L'alliage n° 1 renferme 56 d'étain, 2 d'antimoine et 42 de plomb; l'alliage n° 2 contient 37,5 d'étain, 2,5 d'antimoine et 60 de plomb.

5° *Alliage pour essieux.* L'alliage de Fewton pour boîtes d'essieu, pour coussinets, qui ne doit pas se casser ni s'échauffer trop, est formé de 80 de zinc, 14,5 de cuivre et 14,5 d'étain.

On fait encore des alliages de ce genre avec de l'étain et de l'antimoine, avec de l'étain et du cuivre, avec du plomb et de l'antimoine dans des proportions variables.

6° *Alliages pour soudure.* Les alliages pour soudure varient selon les métaux. L'alliage pour soudure forte, comme pour souder le cuivre, est formé de 55 de cuivre, 4,7 de zinc et 40,3 d'étain.

La soudure pour cuivre jaune est composée de 50 d'étain et de 50 de plomb; celle des plombiers renferme 67 d'étain et 33 de plomb.

L'alliage fusible de Rosey se compose de 25 d'étain, 25 de plomb et 50 de bismuth; celui de Darcet contient 19 d'étain, 31 de plomb et 50 de bismuth.

L'alliage qu'on emploie pour médailles et clichés coûte moins cher; il se compose de 14 d'étain, 58 de plomb et 28 de bismuth.

7° *Caractères d'imprimerie.* L'alliage des caractères d'imprimerie est ordinairement formé de 1 d'antimoine et de 4 de plomb; pour mouler les petits caractères, on a besoin d'un alliage plus fusible. Cet alliage varie; il renferme quelquefois 90 de plomb, 2 d'antimoine et 2 de bismuth. Pour les planches stéréotypées, on emploie aussi un alliage formé de 16 de plomb, 4 d'antimoine et 3 d'étain.

SELS

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

658. **Sel.** — On appelle *sel* le résultat de la combinaison d'un acide et d'une base.

1° *Acides.* Les acides en général sont, comme nous l'avons dit, des corps qui sont composés d'un métalloïde combiné avec l'oxygène ; cependant, certains métaux forment avec l'oxygène des acides. Un acide soluble dans l'eau se reconnaît quand il rougit la teinture bleue de tournesol. Tous les acides ne sont pas solubles dans l'eau ; dans ce cas, on les reconnaît à la propriété qu'ils ont de se combiner avec les bases. Ainsi l'acide silicique ou le cristal de roche, l'acide stannique, qui sont des acides insolubles, ne rougissent pas le tournesol.

2° *Bases.* Quand une base est soluble dans l'eau, elle a la propriété de bleuir le papier rouge de tournesol ou la teinture de ce produit ; elle colore en vert le sirop de violette (1).

Les bases solubles dans l'eau ne sont pas très-nombreuses, on ne compte guère que les bases alcalines telles que la potasse, la soude, la chaud, la strontiane et celles formées par les métaux alcalino-terreux. Les bases insolubles sont les plus nombreuses ; on les reconnaît en ce qu'elles ont la propriété de se combiner avec les acides. Ainsi l'oxyde de zinc, qui est une base, mis en contact avec l'acide sulfurique, forme le sulfate de zinc, analogue au sulfate de potasse.

659. **Composition d'un sel.** — Tous les métaux donnent naissance à un oxyde jouant le rôle de base ; mais quand un acide et une base se trouvent en présence, il en résulte toujours un sel. Un sel est donc un composé ternaire contenant ordinairement un corps non métallique, l'oxygène, et un métal ou quelquefois deux métaux.

660. **Analogie des sels et des composés binaires.** — On a remarqué une certaine analogie entre les sels et les composés binaires tels que les chlorures, les bromures, les oxydes hydratés, les sulfures, etc. C'est à cause de cela qu'on range souvent les composés binaires parmi les sels. Ainsi, entre le chlorure de potassium et le sulfate de potasse, il n'y a de différence que dans la constitution, les propriétés physiques sont les mêmes ; le chlorure de sodium (sel marin) est un véritable sel, il en a toutes les propriétés physiques, son nom l'indique.

661. **Sel neutre.** — Un sel neutre, en général, est celui qui n'agit pas sur le tournesol. Ce caractère indique toujours que l'acide et la base sont dans un rapport constant. Ainsi un équivalent d'acide sulfurique mis en présence d'un équivalent de base forme un sel neutre.

L'expérience a appris qu'il fallait 47 grammes de potasse pour

(1) Le sirop de violette se conserve dans une dissolution de sucre.

saturer 40 grammes d'acide sulfurique. En effet, d'après les équivalents, $SO^3=16+24=40$ et $KO=39+8=47$; donc $KO,SO^3=47+40=87$. Mais la plupart des sels ne donnent pas une réaction aussi nette au papier de tournesol. Lorsque les bases ou les acides sont faibles, le papier de tournesol ne peut plus être le seul guide pour dire qu'un sel est neutre ; il faut recourir à la loi de saturation des acides et des bases.

662. **Proportions des combinaisons des acides et des bases, ou loi de Wentzel.** — Tous les corps se combinent en proportion définie. Cela posé, si l'on prend un poids d'acide sulfurique pur représenté par 100 grammes par exemple, si on l'étend d'eau et si l'on cherche combien il faut de potasse pour le saturer, on trouve qu'il faut toujours le même poids de potasse, et on obtient continuellement un sel neutre qui ne rougit plus ni ne bleuit plus le papier de tournesol. Quand on remplace la potasse par la soude, la baryte, la magnésie, on remarque qu'il en faut toujours le même poids. Ainsi, pour saturer 100 grammes d'acide sulfurique, on emploiera 96 gr. 1 de potasse, 63 gr. 2 de soude, 156 gr. 1 de chaux, 236 gr. 7 d'argent, etc. Lorsqu'on remplace les 100 grammes d'acide sulfurique par 100 grammes d'acide azotique à un équivalent d'eau, on constate qu'il faut pour la saturation 74 gr. 7 de potasse, 49 gr. 2 de soude, 44 gr. 4 de chaux, 184 gr. 1 d'oxyde d'argent. En examinant la relation qui existe entre ces nombres, on trouve un rapport constant ; en effet, on a :

$$\frac{96,1}{74,7}=\frac{63,2}{49,2}, \text{ etc.}$$

Ce qui veut dire que la quantité de potasse qui sature 100 grammes d'acide sulfurique est à la quantité de potasse qui sature 100 grammes d'acide azotique, comme la quantité de soude qui neutralise 100 grammes d'acide sulfurique est à la quantité de soude qui neutralise 100 grammes d'acide azotique, et ainsi de suite.

En résumé, on peut dire que les quantités de potasse, de soude, etc., qui neutralisent ou saturent une même quantité d'acide sulfurique, neutralisent ou saturent la même quantité d'acide azotique.

Cette loi est appelée *loi de Wentzel*, parce que c'est ce chimiste qui l'a découverte en 1777.

663. **Caractères d'un sel neutre.** — Quand on met en contact une base énergique avec un acide énergique en dissolution, on peut toujours former un sel neutre au papier réactif ; mais si l'on emploie un acide énergique avec une base qui ne l'est pas,

on n'arrive jamais à neutraliser complétement l'acide. Ainsi, par exemple, une dissolution de sulfate de cuivre, qui est un sel neutre, rougit toujours le papier bleu de tournesol ; il en est de même du sulfate de zinc. Quand même on ajouterait une plus grande quantité d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de zinc, on n'arriverait jamais à neutraliser l'acide, parce que l'acide sulfurique est un acide très-énergique par rapport à la base. On pourrait même ajouter une dissolution de potasse ou de soude, on ne neutraliserait pas la liqueur. Si l'alcali était en excès, on pourrait bleuir le papier ; mais l'effet tiendrait à ce que l'excès d'acide sulfurique étant saturé par l'alcali, l'alcali réagirait par son excès.

Réciproquement, quand on verse dans une dissolution d'une base alcaline un acide faible, on ne fait jamais un sel neutre au papier réactif.

Ainsi, si dans une dissolution de carbonate de potasse ou de soude on introduit du papier rouge de tournesol, il bleuit, parce que l'acide carbonique est un acide faible, tandis que la potasse ou la soude est un alcali énergique. Par suite, pour indiquer la neutralité d'un sel, on a recours au rapport de l'oxygène contenu dans l'acide et dans la base.

On est convenu de regarder comme *sels neutres* les sels qui, dans un même genre, ont un rapport constant relativement à la quantité d'oxygène qui entre dans l'acide et dans la base.

Par exemple, le sulfate de potasse étant neutre, on regarde comme neutres tous les sulfates solubles ou insolubles dans lesquels l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le rapport de 3 à 1.

TABLEAU DES PRINCIPAUX SELS NEUTRES

Genres	Rapport entre la quantité d'oxygène de l'acide et de la base
Azotates	5 à 1
Sulfates	3 1
Carbonates	2 1
Borates	3 1
Silicates	3 1
Phosphates ordinaires	5 3
Pyrophosphates	5 2
Métaphosphates	5 1
Sulfites	2 1
Chromates	3 1

Mais tandis qu'on peut avoir des sulfates neutres, des azotates neutres au papier de tournesol, on ne peut pas avoir de carbonates neutres. Dans ce cas, on est convenu de regarder comme neutres

les sels qui sont le plus stables et qui se présentent le plus souvent dans la nature. Il y a quelques chimistes qui considèrent ces sels neutres comme des *sous-sels*. Quand on définit un sel neutre d'après le rapport qui existe entre l'oxygène de l'acide et celui de la base, on n'a plus besoin de recourir au papier de tournesol. Toutefois, ce réactif n'est pas inutile pour les sels à base ou à acide énergique.

664. **Caractère hypothétique du sel neutre.** — La notion du sel neutre n'est pas absolue ; car si, au lieu de prendre pour base d'un sel neutre un oxyde énergique, comme l'oxyde de potassium, l'oxyde de sodium, on admettait pour point de départ une base faible, comme le sesquioxyde de fer, on serait obligé de changer la loi du rapport entre l'oxygène de l'acide et de la base. Ainsi le sulfate de protoxyde de fer, qui a pour formule FeO,SO^3, abstraction faite de l'eau, deviendrait $FeO,3SO^3$, si l'on partait du sulfate de sesquioxyde de fer, qui a pour formule $Fe^2O^3,3SO^3$. Il n'y a aucune raison pour admettre que le sulfate de protoxyde de fer soit neutre plutôt que le sulfate de sesquioxyde, puisque le tournesol devient rouge dans les deux sels. Comme le sesquioxyde de fer est constitué de la même manière que l'alumine, si l'on regarde comme neutre le sulfate de sesquioxyde de fer, il faudra aussi regarder comme neutre le sulfate d'alumine $Al^2O^3,3SO^3$, abstraction faite de l'eau de combinaison.

665. **Loi des proportions multiples ou loi de Dalton.** — Les acides peuvent se combiner en plusieurs proportions avec une même base et donner lieu à des sels différents. Pour le démontrer, on peut employer l'exemple suivant : il existe trois carbonates de soude, le *carbonate de soude du commerce,* le *natron d'Egypte* et le *sel de Vichy*. Si l'on met un poids égal de ces trois carbonates sous trois éprouvettes sur la cuve à mercure, et si l'on introduit ensuite la même quantité d'acide sous les trois éprouvettes, on remarque qu'en prenant pour unité le volume d'acide carbonique dégagé dans la première éprouvette, le volume de la seconde sera une fois et demie plus grand, et celui de la troisième deux fois plus grand. Par cette expérience on constate que les quantités d'acide combinées avec la soude sont entre elles comme les nombres 1, 1 ½, 2. Ces trois carbonates, en effet, sont, le premier, du carbonate neutre, le second, du sesquicarbonate, et le troisième, du bicarbonate de soude.

Cette loi est connue sous le nom de *loi de Dalton;* mais, en réalité, elle a été découverte par Wollaston. En faisant l'analyse du sel d'oseille, il trouva un oxalate neutre, un bioxalate et un quadroxalate de potasse. Le nom de Dalton est resté attaché à

cette loi qui devrait porter celui de *loi des proportions multiples*, par la faute de Berzélius, qui n'aimait pas Wollaston, comme le disait M. H. Sainte-Clair Deville dans l'une de ses leçons.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SELS

666. **Couleur.** — Les sels sont tantôt incolores et tantôt colorés; ils sont incolores quand ils appartiennent à la première et à la seconde section, à moins que l'acide ne soit coloré. Les sels colorés sont très-peu nombreux, on peut même souvent les reconnaître à la couleur. Ainsi les sels de fer sont en général vert-émeraude; les sels de cuivre sont tantôt bleus et tantôt verts, l'azotate de cuivre estbleu, le chlorure de cuivre est vert et l'acétate de cuivre bleu ou vert, selon l'excès de cuivre qu'il contient. Les sels de protoxyde de fer, de nickel, de chrome, d'uranium sont d'un vert plus ou moins prononcé. Les sels de sesquioxyde de fer, d'uranium, d'or et de platine sont jaunes; mais la nuance n'est pas la même. Les sels de cobalt, de manganèse sont rosés. Il y a quelques sels qui sont colorés par les acides : ainsi les bichromates sont rouges, les chromates neutres jaunes, le manganate de potasse est vert et le permanganate rouge.

667. **Saveur.** — Les sels se distinguent par leur saveur. Tous les sels insolubles sont sans saveur; les sels solubles en ont une qui dépend plus de la base que de l'acide. Ainsi les sels de soude sont salés, les sels de potasse amers, les sels de chaux piquants et amers; les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine astringents; les sels de plomb sucrés; les autres ont une saveur qu'on ne peut pas définir; on la désigne sous le nom de *saveur métallique*.

668. **Solubilité des sels.** — Tous les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque sont solubles dans l'eau. Les autres sels sont tantôt solubles et tantôt insolubles. Les azotates, les chlorates et les hyposulfates sont solubles, quelle que soit la base; les sulfates sont généralement solubles, excepté les sulfates de baryte et de plomb. Quelques-uns sont peu solubles, comme les sulfates de strontiane, de chaux, d'argent. En général, les sulfates solubles dans l'eau sont insolubles dans l'alcool : ainsi le sulfate de cuivre, soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool. Par exception, les sulfates de sesquioxyde de fer, d'alumine, d'urane, de chrome sont solubles dans l'alcool.

Tous les autres genres de sels sont insolubles dans l'eau, excepté ceux qui sont formés par la potasse, la soude et l'ammoniaque. Ainsi les carbonates, les borates, les phosphates, les arséniates,

les arsénites, les sulfites, les silicates sont insolubles, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Toutefois la solubilité et l'insolubilité d'un sel ne sont pas absolues; il n'y a pas de corps complétement insolubles. Par exemple le carbonate de chaux, qui est insoluble, en contact avec beaucoup d'eau finit par se dissoudre. Par l'évaporation on constate, en effet, qu'il s'en dissout environ 20 milligrammes par litre. La température et la quantité d'eau influent beaucoup sur la solubilité des sels.

669. **Dissolution saturée.** — Lorsqu'on met un sel en excès dans de l'eau, il arrive un moment où l'eau a dissous toute la quantité de sel qu'elle peut dissoudre à la température considérée; on dit alors que la dissolution est *saturée*.

La solubilité varie avec chaque sel. Pour reconnaître la quantité de sel dissous ou la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre un poids donné d'un sel, à une certaine température, on met dans de l'eau distillée le sel en grand excès, on observe la température après un contact suffisamment prolongé, puis on prend un certain poids de cette eau et on l'évapore dans une capsule. En pesant le produit après l'évaporation, on a la quantité de sel que le liquide a dissous à la température considérée.

670. **Courbe de solubilité.** — On peut représenter par une courbe, sur une feuille de papier, la solubilité des différents sels. Sur une ligne horizontale on marquera les températures, et sur les lignes verticales correspondantes à chaque degré on indiquera la solubilité respective des sels, puis on joint les extrémités des lignes verticales pour former la courbe. Il est important de connaître la solubilité des sels dans les différents liquides comme l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, le sulfure de carbone, parce que des méthodes de préparation et de séparation sont fondées sur la différence de solubilité. On pourrait aussi représenter sur une même ligne horizontale les quantités de sel dissous, et sur les lignes verticales on indiquerait les températures. Ainsi le sel marin a une solubilité qui est sensiblement la même à toutes les températures, l'azotate de potasse, au contraire, est peu soluble à froid et très-soluble à chaud.

Lorsqu'on a fait dissoudre dans de l'eau chaude de l'azotate de potasse, on constate qu'en transvasant lentement la liqueur dans un verre froid, on obtient un dépôt de sel cristallisé sur les parois. Il existe un petit nombre de sels qui ont un maximum de solubilité présentant une courbe avec un point de rebroussement, comme le sulfate de soude. A 0°, 100 parties d'eau dissolvent 12 parties de sulfate de soude cristallisé; à 25°, elles en dissolvent 99,4; à 32°, 322; à 50°, 262; et à 103°, 210. Ainsi la solubilité du sulfate de

soude croît jusqu'à 33°. Pour expliquer cette anomalie, on admet que le sel perd une certaine quantité d'eau à une température fixe, et que le sel qui reste est un nouveau sel. On constate, en effet, le fait par l'analyse.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée de sulfate de chaux, on remarque qu'elle se trouble par l'ébullition, parce que le sulfate de chaux est moins soluble à une température élevée qu'à froid. Dans la plupart des cas, la solubilité augmente avec la température ; quelquefois cependant elle décroît.

Quand une eau a été saturée d'un sel à une température élevée, presque toujours, lors du refroidissement, elle laisse le sel se déposer en cristaux.

671. **Cristallisation des sels.** — Pour faire cristalliser un sel, on en fait dissoudre dans de l'eau chaude une quantité en excès, pour que la liqueur soit saturée; on décante celle-ci, et au besoin on la filtre, puis on l'abandonne à l'abri de l'agitation de l'air. Le sel se précipite alors sous forme de cristaux. C'est de cette manière qu'on fait cristalliser l'alun, le borax, le sulfate de cuivre. Dans l'industrie, on introduit souvent les dissolutions dans de vastes cristallisoires en plomb ou en bois qu'on entoure de laine ou de corps mauvais conducteurs du calorique, puis on abandonne le liquide à lui-même pendant 8 à 15 jours. Dans les laboratoires et dans quelques fabriques, on fait cristalliser le sulfate de fer, le sulfate de cuivre, le sucre candi dans des terrines. Mais pour obtenir de beaux cristaux, on attache à l'intérieur, en longueur, des fils avec de la cire à cacheter ou autrement : les cristaux viennent se déposer dessus à l'état de pureté.

Leblanc a donné autrefois le moyen d'obtenir de gros cristaux à la température ordinaire. Son procédé consiste à introduire dans le liquide un cristal déjà formé et à le retourner de temps en temps. La cristallisation sert à purifier un sel, car il suffit de le dissoudre plusieurs fois et de le faire cristalliser de nouveau. Elle sert aussi à le reconnaître par sa forme.

672. **Eau mère.** — L'eau mère est la liqueur qui reste après la cristallisation ; elle renferme encore du sel en dissolution, mais en outre elle contient les corps étrangers. Ainsi, quand on fait cristalliser de l'alun, il y a toujours dans l'eau mère du sulfate de fer et du sulfate d'alumine que l'alun abandonne.

673. **Isomorphisme.** — On appelle *corps isomorphes* ceux qui cristallisent de la même manière. Quand on dissout dans un même liquide deux corps isomorphes, ils cristallisent de la même manière, s'ils ont même composition. Ainsi, si dans une dissolution de bichromate de potasse on ajoute de l'acide sulfurique, cet

acide remplacera parfaitement l'acide chromique, parce que le sulfate de potasse cristallise de la même manière que le chromate. De même, si dans une dissolution de sulfate de potasse on ajoute du sulfate de magnésie, on obtient des cristaux de sulfate double de potasse et de magnésie ayant pour formule :

$$(KO+MgO),\ 2SO^3+6HO.$$

On peut également, dans une dissolution d'alun, remplacer la potasse par l'ammoniaque, la soude, etc., et l'alumine par l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, qui ont même composition, sans troubler la forme des cristaux. Ainsi, quand on introduit un cristal d'alun ordinaire dans une dissolution d'alun de chrome, on obtient à volonté une couche d'alun ordinaire et une couche d'alun de chrome; il suffit de changer de temps en temps le cristal de solution. L'isomorphisme est important à connaître, parce que souvent on établit la formule chimique d'un corps par suite de l'analogie de cristallisation qu'il a avec un autre corps.

Mais quand deux corps ne sont pas isomorphes, ils ne peuvent pas se remplacer dans un composé. Ainsi, si dans une dissolution de sel marin on met de l'alun, il se forme séparément des cristaux d'alun et de sel marin, parce que ces sels ne sont pas isomorphes.

674. **Dimorphisme des sels.** — Il existe des corps *dimorphes*, c'est-à-dire des corps qui affectent deux formes différentes. Ainsi, le soufre dissous dans le sulfure de carbone ne cristallise pas de la même manière que le soufre fondu; le carbonate de chaux que l'on rencontre dans la nature sous forme de rhomboèdre, ne cristallise pas de la même manière que celui qu'on trouve à l'état d'*arragonite*.

675. **Solution sursaturée.** — Quand un sel a été dissous dans l'eau chaude, si on l'abandonne au refroidissement, il se dépose le plus ordinairement en partie. La quantité de sel dissous est proportionnelle à la température. Dans quelques cas rares, il ne se forme pas de cristaux, la solution contient une plus grande quantité de sel qu'elle n'en peut contenir à la température considérée; on dit alors qu'elle est *sursaturée*. Ce fait a lieu avec le sulfate de soude. Pour faire l'expérience, on dissout 210 grammes de sulfate de soude dans 100 grammes d'eau bouillante, par exemple; puis on introduit la dissolution dans un flacon à tube effilé qu'on ferme immédiatement après au chalumeau; on abandonne le tube à la température ordinaire. Or on sait qu'à cette température l'eau ne dissout que 31 grammes de sulfate de soude

par 100 grammes d'eau ; il devrait donc se faire un dépôt de 179 grammes environ de sel ; mais comme la dissolution reste limpide, il s'ensuit qu'elle renferme près de 179 grammes de sel en plus ; la solution est donc sursaturée. Cependant il suffit d'un changement d'état pour faire cristalliser le sulfate de soude. Si l'on casse l'extrémité du tube, l'air rentre aussitôt, et le liquide se prend en masse. On avait d'abord attribué cette cristallisation subite au vide ; mais le vide ne paraît rien faire dans le phénomène ; c'est l'agitation produite par la rentrée d'une trace de sel qui produit un changement moléculaire. En effet, quand on jette dans la dissolution un cristal de sulfate de soude, la cristallisation se produit.

Au lieu de fermer à la lampe le tube contenant la dissolution sursaturée, on peut verser à la surface une couche d'huile qui empêche la cristallisation de se produire ; il suffit alors d'introduire dans le liquide un tube de verre pour que la cristallisation se fasse.

Mais on remarque un fait curieux qui n'est expliqué que depuis les expérience de M. Gernez. Quand on chauffe l'une des extrémités de la baguette de verre et qu'on la laisse refroidir avant de l'introduire dans le matras, on n'obtient pas de cristallisation, tandis qu'on la produit immédiatement en faisant pénétrer l'autre bout.

On fait une cristallisation semblable avec l'alun. Il suffit pour cela de faire bouillir de l'eau, d'y ajouter de l'alun en excès et de verser la solution dans un matras que l'on ferme à l'aide d'un bouchon. Quand on débouche le ballon, la cristallisation se produit.

676. **Hydratation des sels.** — Quand on a fait cristalliser un sel dans l'eau, ce sel en retient toujours en proportion définie ; c'est pourquoi on l'appelle *sel hydraté ;* on nomme *sel anhydre* celui qui ne retient pas d'eau. L'hydratation varie avec la température. Ainsi le sulfate de fer ordinaire contient 7 équivalents d'eau ; il a pour formule FeO,SO^3+7HO. Si l'on dissout ce même sel dans l'eau chaude, après la cristallisation, on obtient un sel ne contenant plus que 3 équivalents d'eau ; sa formule est FeO,SO^3+3HO. De même le sulfate de soude cristallisé à la température ordinaire contient 10 équivalents d'eau, sa formule est NaO,SO^3+10HO ; mais s'il a été cristallisé à une température un peu plus élevée, il ne contient plus que 7 équivalents d'eau, sa forme cristalline n'est plus la même. Les sels cristallisés dans l'eau renferment un poids d'eau considérable : ainsi le sulfate de soude en contient 63 pour cent. Cependant, il y a des sels qui cristallisent dans l'eau sans en retenir à l'état de combinaison ; toutefois, ils en retiennent toujours quelques centièmes à l'état d'interposition. Par

exemple le sel marin qui cristallise dans l'eau renferme de l'eau d'*interposition*. Un sel qui, jeté sur des charbons ardents, *décrépite*, c'est-à-dire fait entendre un certain bruit en se brisant, contient de l'eau d'interposition.

Le sel marin répandu sur du feu détone, parce que l'eau interposée entre les parois se dilate par la chaleur et brise les cristaux. Lorsque le sel a été préalablement desséché, il ne fait plus entendre de bruit.

677. **Sels efflorescents.** — Parmi les sels hydratés il en est qui perdent de l'eau lorsqu'on les expose à l'air; ils tombent en farine par suite de l'évaporation, comme le carbonate de soude, le phosphate de soude; ces sels sont appelés *sels efflorescents*.

678. **Sels déliquescents.** — Un sel est dit *déliquescent* quand il peut emprunter à l'air de l'humidité et se dissoudre dans cette eau d'absorption. Ainsi le carbonate de potasse du commerce exposé à l'air, absorbe de l'eau et se dissout comme de l'huile; c'est à cause de cela qu'on l'appelait autrefois *huile de tartre par défaillance*.

Le chlorure de calcium est encore un sel très-avide d'eau. C'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie pour dessécher les gaz.

679. **Différence entre l'eau d'hydratation et l'eau de constitution.** — Lorsqu'on chauffe du sel de cuisine dans une capsule, à une température peu élevée, il perd son eau d'hydratation en totalité ou en partie. Beaucoup de sels abandonnent leur eau d'hydratation vers 110°. Quelquefois cependant les sels ne perdent qu'une partie de leur eau, le reste s'évapore à une température plus élevée. La partie qui disparaît la première est l'*eau d'hydratation;* celle qui disparaît la seconde, c'est l'*eau de constitution*. Ainsi, le sulfate de cuivre qui contient 7 équivalents d'eau en perd 6 à 110°. Pour enlever le septième équivalent, il faut une température de 180° à 250°.

680. **Fusion aqueuse.** — Quand on fait chauffer dans une capsule un sel hydraté, presque toujours il abandonne la totalité de son eau à la température de l'ébullition de ce liquide; l'eau agit alors comme dissolvant, c'est ce qui produit la *fusion aqueuse*.

Ainsi, lorsqu'on chauffe dans un tube du sulfate de soude, la matière se liquéfie, et le liquide est saturé de sulfate de soude. Si la dissolution devient trouble, c'est par suite de l'excès du sel. L'acétate de plomb éprouve également la fusion aqueuse, il devient liquide.

681. **Fusion ignée.** — Quand l'eau de cristallisation s'est volatilisée, le sel redevient solide, puis il fond par la chaleur. Cette fusion porte le nom de *fusion ignée*. Le sel marin, le borax, le

silicate de soude, de plomb subissent facilement la fusion ignée; c'est sur cette propriété qu'est fondée la verrerie. La fusion ignée ne peut être produite qu'autant que le sel n'est pas décomposé par la chaleur. Ainsi l'acétate de plomb anhydre chauffé à une certaine température devient liquide ; mais si on le chauffe davantage, il se décompose. Il en est de même de l'azotate d'argent, qu'on peut couler dans une lingotière.

682. **Poids de l'eau contenue dans un sel.** — Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un sel, on en dessèche un poids donné dans une étuve. L'eau de cristallisation s'évapore entre 100° et 110°. Si on pèse le sel après l'expérience, la différence des deux pesées donne le poids de l'eau.

683. **Variation dans le point d'ébullition d'une dissolution saline.** — Quand on introduit un sel dans de l'eau, on en fait une dissolution qui devient saturée si le sel est en excès. Par suite, le point d'ébullition de la dissolution saline n'est plus le même que celui de l'eau. Ainsi l'eau bout à 100°, à la pression ordinaire; mais si elle est saturée de chlorate de potasse, son point d'ébullition est de 104°,2; si l'eau est saturée de chlorure de sodium, son point d'ébullition est de 108°,4; lorsqu'elle est saturée d'azotate de potasse, qui est plus soluble à chaud, l'ébullition n'a lieu qu'à 115°,2; si elle renferme de l'azotate de soude, l'ébullition commence à 121°; du carbonate de potasse, elle a lieu à 155°; enfin du chlorure de potassium, l'ébullition est retardée jusqu'à 179°,5. On se sert en chimie de cette propriété pour avoir des températures constantes lorsqu'il s'agit, par exemple, de séparer par la distillation des liquides dont le point d'ébullition n'est pas le même.

684. **Changement de température dû à l'action de l'eau.** — Lorsqu'on fait dissoudre un sel dans de l'eau, tantôt la température ne change pas, tantôt elle s'élève, quelquefois elle s'abaisse. Quand la température s'élève, c'est que le sel se combine avec l'eau, il y a action chimique, et, par suite, élévation de température. Ce phénomène n'a lieu qu'avec les sels anhydres, comme le sulfate de cuivre anhydre. Pour le démontrer, on chauffe du sulfate de cuivre à 200°, il devient blanc; quand il est froid, on l'introduit dans de l'eau; immédiatement il se produit de la chaleur, comme le constate un thermomètre. Le chlorure de calcium desséché produit le même effet. Lorsqu'on gâche du plâtre avec de l'eau, on constate une élévation de température. Ce phénomène a lieu surtout quand on gâche du plâtre pour moulage, parce qu'on emploie du sulfate de chaux sec. Quelquefois il se produit un abaissement de température. Ainsi, quand on introduit dans

de l'eau un sel hydraté, il y a abaissement de température dès que le corps passe de l'état solide à l'état liquide. Dans la dissolution d'un sel, le phénomène physique peut avoir lieu en même temps que le phénomène chimique. Si l'action physique est égale à l'action chimique, la température ne change pas. Certains sels abaissent la température de l'eau : ainsi, quand on met 20 parties de bromure de potassium avec 2 parties d'eau, si le thermomètre marque 21° au commencement de l'expérience, il s'abaisse jusqu'à 8° lorsque tout le sel est fondu. Mais pour que l'effet complet ait lieu, il faut que la matière solide soit très-divisée. Lorsqu'on mêle parties égales d'acétate de soude et d'eau, on a un abaissement de température de 15°.

685. **Mélanges frigoriques.** — Les meilleurs mélanges réfrigérants sont ceux qui ont lieu quand on mêle certains sels avec de la glace ou de la neige, ou quand on combine certains sels avec des acides. Ainsi un mélange de 1 partie de sel de cuisine avec 1 partie de glace ou de neige produit un abaissement de température de 0° à — 17°. Quand on mêle 5 parties de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre avec 5 parties d'azotate de potasse et 16 parties d'eau environ, on abaisse la température de +10° à —12°. 1 partie d'azotate d'ammoniaque avec 1 partie d'eau produisent un abaissement de température de +10° à —15°.

8 parties de sulfate de soude en cristaux fins avec 5 parties d'acide chlorhydrique ordinaire donnent un changement de température de +10° à —16°. C'est sur ces mélanges réfrigérants que sont fondés les appareils propres à produire artificiellement de la glace ou à rafraîchir les carafes et les mets à la glace.

686. **Action de l'électricité sur les sels.** — Quand on fait passer un courant électrique dans une dissolution saline, il y a toujours décomposition; mais le résultat varie avec la nature du sel. Si dans un tube en U (fig. 146) on introduit une dissolution d'un sel alcalin comme du sulfate de soude, et si l'on y fait passer un courant électrique en plongeant les deux fils de la pile dans les deux branches du tube, on remarque que la base va au pôle négatif de la pile et l'acide au pôle positif. En effet, si l'on a eu soin de colorer la dissolution avec du sirop de violette, par exemple, du côté où sera l'alcali la couleur deviendra verte, et de l'autre côté elle sera rouge; si, au contraire, on a ajouté de la teinture bleue de tournesol, la couleur devient rouge du côté de l'acide et elle reste bleue du côté de

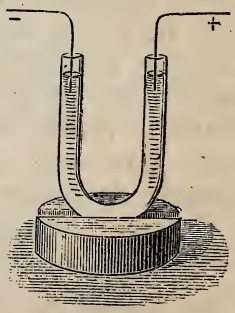

Fig. 146.

l'alcali. Lorsqu'au lieu d'opérer sur un sel alcalin, on fait l'expérience avec un sel métallique comme un sel de zinc, de cuivre, d'argent, une décomposition complète a lieu, l'acide et l'oxygène de la base se rendent au pôle positif et le métal au pôle négatif. Ainsi, quand on a introduit dans le tube en U une dissolution d'azotate de plomb, le plomb se porte, à l'état métallique, au pôle négatif, et l'acide avec l'oxygène, au pôle positif. L'expérience réussit bien si l'on a soin de terminer les fils de la pile par une petite lame de platine.

687. Théorie de la constitution des sels. — Jusque dans ces derniers temps on avait considéré les sels comme le résultat de la combinaison d'un acide et d'une base, sans vouloir dire, toutefois, que l'acide et la base soient simplement en contact ; au contraire, dans la combinaison, les propriétés de l'acide comme celles de la base disparaissent. Cette théorie est appelée *théorie dualistique,* parce que l'on fait rentrer les sels dans les composés binaires. Berzélius a admis en outre que dans tout composé binaire il existe un élément électro-positif et un élément électro-négatif. Ainsi, quand on soumet un oxyde ou un sel à l'action d'une pile, il y a toujours un élément électro-positif et un élément électro-négatif ; le métal ou la base se rend toujours au pôle négatif de la pile, et l'oxygène ou l'acide au pôle positif. C'est là l'origine de la *théorie électro-chimique.* La théorie dualistique est une hypothèse ; car il n'est pas possible de prouver qu'il ne se forme pas autre chose qu'un sel quand on met un acide en contact avec une base. Ainsi, quand on verse de l'acide azotique sur de l'oxyde de plomb, on admet, d'après la théorie dualistique, qu'il se forme de l'azotate de plomb, dont la formule est PbO,AzO^5. Cette hypothèse est possible comme celle qui consisterait à dire qu'il s'est formé Pb,AzO^6 ou PbO^2,AzO^4. Parmi les autres théories, il en est une appelée *théorie unitaire,* qui semble prévaloir aujourd'hui parmi les savants. Le point de départ de cette théorie nouvelle résulte de la comparaison des composés binaires et des sels. Ainsi, de l'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de plomb forment du chlorure de plomb et de l'eau :

$$HCl+PbO=PbCl+HO.$$

De même, de l'acide sulfurique avec de l'oxyde de plomb engendrent du sulfate de plomb et de l'eau :

$$PbO+SO^3,HO=PbO,SO^3+HO.$$

Dans la théorie unitaire, pour assimiler les composés ternaires

aux composés binaires, on forme un radical de tout ce qui peut agir comme corps simple, et on représente la réaction d'une autre manière. Par exemple :

$$PbO+SO^3,HO=(SO^4)Pb+HO.$$

Dans ce système, on admet comme formule de l'acide sulfurique $(SO^4)H$. Cet acide ainsi représenté, agissant sur l'oxyde de plomb, donne la réaction suivante :

$$(SO^4)H+PbO=(SO^4)Pb+HO.$$

Ce qui est identique à la réaction :

$$HCl+PbO=PbCl+HO.$$

SO^4 est un radical qui remplace un corps simple. En admettant cette manière d'envisager les corps composés, on simplifie la théorie ; car les acides hydratés tels que SO^3,HO,AzO^5,HO sont comparés aux hydracides HCl,HS, etc., et les sels aux chlorures. Comme exemple, si dans un verre on met du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de zinc, et de l'hydrogène se dégage :

$$Zn+HCl=ZnCl+H.$$

De même, si l'on verse de l'acide sulfurique sur du zinc, on produit du sulfate de zinc et de l'hydrogène :

$$SO^3,HO+Zn=(SO^4)Zn+H.$$

Une dissolution métallique en contact avec un métal donne une réaction analogue à un chlorure avec un métal : ainsi le sulfate de cuivre traité par le fer donne un précipité de cuivre identique à celui qu'on obtient en faisant réagir le chlorure de cuivre sur du fer :

$$(SO^4)Cu+Fe=(SO^4)Fe+Cu=SO^4\left|\begin{matrix}Fe+\\Cu\end{matrix}\right.$$

$$CuCl+Fe=Cl\left|\begin{matrix}Fe+\\Cu.\end{matrix}\right.$$

Cette manière de représenter les réactions offre des avantages et des inconvénients. En effet, d'après la théorie unitaire, il faut admettre beaucoup de corps hypothétiques, comme SO^4,AzO^6, etc., qu'on ne peut pas isoler. De plus, il faut modifier la nomenclature

acceptée aujourd'hui par le monde entier. Dans la théorie unitaire, on regarde toujours les acides hydratés comme composés d'un radical uni à de l'hydrogène pouvant être remplacé par un métal. Ainsi :

$$AzO^5,HO=(AzO^6)H.$$

Par suite, l'azotate de cuivre, $CuO,AzO^5=(AzO^6)Cu$, l'azotate de potasse, $KO,AzO^5=(AzO^6)K$. Cette théorie a reçu des améliorations considérables depuis son origine. Non-seulement les sels, mais les acides, les bases, à l'état d'hydrates, présentent une composition identique. Tout dépend aujourd'hui d'un *type*, l'eau. C'est à cause de cela qu'on lui a donné le nom de *théorie typique*. Cette théorie a été l'objet d'un grand travail par Gerhardt. Mais en comparant l'eau aux oxydes et la potasse hydratée aux sels, il faudra faire une distinction entre l'équivalent et l'atome d'un corps. En effet, la théorie des équivalents repose sur le poids de chaque corps, tandis que la théorie atomique est fondée sur les volumes. Si l'on prend pour point de départ deux équivalents d'eau, on écrira ainsi la formule :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O^2.$$

A cette formule se rattachent tous les hydrates : par exemple, l'hydrate de potasse KO,HO devient $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right|O^2$. On peut regarder tous les hydrates comme deux équivalents d'eau, dans lesquels un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de métal. C'est la substitution d'un métal à un autre.

L'acide azotique hydraté devient ainsi :

$$\left.\begin{matrix}AzO^4\\H\end{matrix}\right|O^2=AzO^5,HO.$$

AzO^4 tient la place d'un équivalent d'hydrogène ; c'est un radical.

688. **Applications de l'électricité aux sels.** — Quand on fait passer un courant électrique dans une dissolution saline, le sel est toujours décomposé ; mais les produits peuvent varier. Ainsi, si l'on plonge les deux pôles d'une pile en activité dans une dissolution d'azotate de plomb, le plomb se portera au pôle négatif et l'acide, avec l'oxygène au pôle positif. Pour obtenir du sodium, par exemple, il suffirait d'introduire dans un verre du mercure et de verser dessus une dissolution de sulfate de soude. Si l'on plonge le pôle négatif de la pile dans le mercure et le pôle positif dans

la dissolution, il se fera un amalgame de sodium qu'on pourra ensuite décomposer par la distillation. Davy a autrefois obtenu le potassium et le sodium en plongeant les deux pôles d'une pile dans une capsule faite avec de la potasse ou de la soude remplie de mercure. Quand on décompose le sulfate de soude par la pile, le sodium qui est au pôle négatif se change souvent en soude en laissant dégager de l'hydrogène ; mais ce phénomène est dû à une action secondaire ; c'est l'eau qui, en se décomposant au contact du sodium, oxyde le métal.

689. **Galvanoplastie.** — En 1838, M. Jacobi, chimiste russe, a montré qu'en soumettant à l'action d'une pile un sel de cuivre, il le décomposait. C'est là l'origine de la galvanoplastie et, par suite, de la dorure et de l'argenture galvanique. Quand on veut argenter ou dorer une pièce de cuivre, on la suspend au pôle négatif de la pile et on plonge les deux pôles dans la dissolution du sel. Mais pour que le métal puisse adhérer, il faut employer une liqueur alcaline. Ainsi on dissout le cyanure d'argent ou d'or dans du cyanure de potassium, et, pour alimenter le bain, on place une lame d'argent ou d'or au pôle positif. La lame se dissout à mesure que le métal se dépose sur la pièce.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SELS

690. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène réagit sur les sels quand ils sont avides d'oxygène. Ainsi les sulfites en contact avec l'oxygène se transforment en sulfates. Du sulfite de potasse exposé à l'air devient du sulfate de potasse. Un sel de protoxyde de fer s'oxyde à l'air et se convertit en sous-sel de peroxyde de fer. Quand on verse de la potasse dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on obtient un précipité blanc-grisâtre qui, par l'agitation, devient jaunâtre, parce qu'il s'oxyde au contact de l'air.

691. **Action du chlore.** — Le chlore agit comme l'oxygène ; mis en contact avec un corps avide d'oxygène, il l'oxyde en s'emparant de l'hydrogène ou d'une portion du métal. Ainsi, lorsque dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer on verse de la potasse et un peu de chlore, l'oxydation a lieu et le précipité ocreux apparaît de suite.

692. **Action des métaux.** — Quand on met un métal en contact avec une dissolution saline, deux cas peuvent se présenter : ou le métal est le même que celui du sel, ou il est différent ; s'il est de même nature, souvent il ne se produit aucune réaction ;

quelquefois, cependant, une désoxydation a lieu. Ainsi, si l'on chauffe une dissolution de sulfate de peroxyde de fer avec du fer métallique, le fer s'oxydera aux dépens du peroxyde, et le fer oxydé se dissoudra; on obtiendra une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. De même, lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'un sel de bioxyde de cuivre avec du cuivre, on obtient un sel de protoxyde de cuivre. On convertit également un sel de peroxyde de mercure ou d'étain en sel de protoxyde, lorsqu'on fait chauffer leur dissolution avec du mercure ou de l'étain.

Si le sel est différent, les phénomènes changent. Quand on plonge dans une dissolution saline un métal plus avide d'oxygène que celui de la dissolution, ce dernier est précipité. Ainsi les métaux de la première section ne sont précipités par aucun autre métal. Il ne se fait rien lorsqu'on plonge du fer, du cuivre dans une dissolution d'un sel de potasse.

Outre les sels de la première section et ceux de la seconde, les dissolutions salines formées par le manganèse, le zinc, le fer, le chrome, le cobalt, l'urane, le nickel, ne sont pas réduites par aucun autre métal.

Au contraire, les dissolutions salines formées par l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, le mercure sont réduites par le fer, le zinc et par les métaux qui précèdent. Les sels d'argent, d'or et de platine sont également réduits par le fer, le zinc, le cobalt et les métaux qui précèdent.

Ainsi, quand on plonge une lame de fer dans une dissolution de sulfate de cuivre, le fer se recouvre de cuivre proportionnellement à la quantité de fer qui se dissout. Si la lame de fer est suffisante, tout le cuivre sera précipité à l'état métallique, et on obtiendra un sulfate neutre de fer. Ce procédé peut servir à déterminer les équivalents des métaux.

693. **Détermination de l'équivalent des métaux.** — On peut déterminer l'équivalent d'un métal en le précipitant de sa dissolution par un autre métal. Ainsi, quand on met en contact une dissolution d'azotate d'argent avec du mercure, le mercure prend la place de l'argent, qui se précipite à l'état métallique. De même, lorsque dans une dissolution d'un sel de mercure on plonge une lame de cuivre, le cuivre prend la place du mercure et se dissout proportionnellement à la quantité de métal précipité; si donc on pèse la lame de cuivre avant et après l'expérience, ainsi que le métal précipité, on aura une relation qui représentera l'équivalent des métaux. C'est ainsi qu'on a trouvé que pour précipiter 108 d'argent, il faut 31,7 de cuivre.

694. **Arbre de Saturne.** — Comme exemple de décomposition

par un métal, on peut suspendre des fils de fer ou de zinc dans une dissolution d'acétate de plomb rendue acide par de l'acide acétique. Au bout de quelques jours, le plomb se dépose sous forme de végétation sur les fils métalliques.

695. **Arbre de Diane.** — Dans une dissolution d'azotate d'argent on introduit du mercure ; après quelques jours, on trouve de l'argent déposé sous forme de poudre sur le mercure.

696. **Etain, antimoine.** — Quand on plonge dans une dissolution d'un sel d'étain rendue acide une lame de zinc, une action galvanique s'établit, l'étain se précipite sur la lame le plus souvent sous forme de poudre. On peut également obtenir de l'antimoine à l'état de poudre en plongeant, pendant un certain temps, dans une dissolution d'un sel d'antimoine une lame de zinc.

Ces précipitations sont quelquefois utiles pour avoir un métal pur ; elles sont aussi la base de certaines industries, car elles permettent de substituer un métal à un autre.

697. **Cuivrage du fer.** — Pour cuivrer le fer, on le plonge dans une dissolution acide d'un sel de cuivre ; le cuivre se précipite sur le fer et y adhère suffisamment.

698. **Dorure au trempé.** — La dorure au trempé est également fondée sur la précipitation des métaux ; car il suffit, lorsque le métal est décapé, de le plonger pendant quelque temps dans une dissolution d'un sel d'or pour que ce métal se sépare de sa dissolution.

699. **Affinage des métaux précieux.** — L'affinage des métaux précieux, c'est-à-dire l'opération qui consiste à séparer l'or de l'argent et du cuivre, repose sur le même principe. Lorsque l'alliage ne contient que de l'or, de l'argent et du cuivre, on le traite d'abord par l'acide sulfurique concentré et bouillant dans un vase de platine ; l'argent et le cuivre se dissolvent, tandis que l'or est précipité. Après la séparation de l'or, on plonge dans la solution des lames de cuivre qui précipitent alors l'argent à l'état métallique. C'est de cette manière qu'on obtient aujourd'hui le meilleur sulfate de cuivre du commerce.

LOIS DE BERTHOLLET

700. **Historique.** — Pendant longtemps on a cru que les corps avaient des affinités électives les uns pour les autres. En 1718, Geoffroy chercha à établir que chaque acide, chaque base avait une affinité pour tel ou tel corps plus spécialement. Les faits sur lesquels reposait sa théorie étaient vrais ; mais ils

avaient été mal interprétés. Berthollet, au commencement de ce siècle, reconnut que dans l'action des acides, des bases et des sels sur les sels, il était possible d'observer certaines règles à l'aide desquelles on pouvait prévoir beaucoup de faits. Ces règles ont été résumées dans son ouvrage intitulé *Statique chimique*.

701. Action des acides sur les sels. — L'acide peut être de même nature que celui du sel, ou il peut être de nature différente.

1° *Si l'acide est le même que celui du sel,* dans quelques cas il y a combinaison : ainsi, si sur du sulfate de potasse on verse de l'acide sulfurique, il se forme du bisulfate de potasse; de même, si l'on met de l'acide chromique en contact avec du chromate neutre de potasse, on produit du bichromate de potasse. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse, on engendre du bicarbonate de potasse. Dans certains cas cependant, l'acide agit seulement physiquement en augmentant la solubilité du sel ou en la diminuant. Ainsi, si dans une dissolution d'azotate de baryte on verse de l'acide azotique, la liqueur se trouble parce que l'azotate de baryte est moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique que dans l'eau pure. Pour le prouver, il suffit de verser de l'eau sur le précipité pour le faire disparaître.

2° *Si, comme il arrive ordinairement, l'acide employé est différent,* il peut se présenter plusieurs réactions. Lorsqu'on fait agir un acide sur un sel dont l'acide est insoluble dans l'eau, une décomposition a lieu. Par exemple, quand, sur une dissolution de silicate de potasse ou de soude, on verse un acide, il se fait un précipité d'acide silicique. Si l'acide du sel était soluble, mais moins que l'acide employé, il y aurait encore décomposition. Ainsi, de l'acide chlorhydrique versé dans une dissolution de borate de soude concentrée, produit une décomposition, l'acide borique se précipite. Mais pour que la réaction ait lieu, il faut que la liqueur soit très-concentrée et qu'elle soit chauffée. Lorsque l'acide, en se combinant avec la base, forme un sel insoluble, la décomposition a encore lieu : une dissolution d'azotate de baryte, traitée par l'acide sulfurique, donne du sulfate de baryte insoluble et de l'acide azotique.

Si le sel qui doit prendre naissance est moins soluble que le sel primitif, la décomposition se produit. Ainsi, quand on traite une dissolution d'un sel de potasse par de l'acide tartrique, en agitant le mélange, on forme un tartrate de potasse, et l'acide devient libre.

3° *Lorsque l'acide du sel est gazeux, la décomposition a lieu forcé-*

ment, comme quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de carbonate de potasse.

Une décomposition a toujours lieu, si l'acide qui intervient est moins volatil que l'acide du sel. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation d'un grand nombre d'acides. Ainsi, quand on traite l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on voit des fumées blanches d'acide azotique. Lorsque, dans une dissolution de carbonate de potasse on verse de l'acide acétique, il se forme de l'acétate de potasse, et de l'acide carbonique se dégage, parce que l'acide acétique est moins volatil que l'acide carbonique. Cependant, on peut décomposer l'acétate de potasse par l'acide carbonique; pour cela, il faut profiter de l'insolubilité du carbonate de potasse dans l'alcool. Pour faire l'expérience, on dissout de l'acétate de potasse dans de l'alcool, et on fait passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique; comme le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool, il y a décomposition.

On voit, par cet exemple, qu'en changeant les conditions, on peut produire des phénomènes inverses. Si on neutralisait les propriétés de l'alcool en étendant d'eau l'acétate de potasse, le sel ne serait pas décomposé, et l'acide carbonique resterait libre.

4° *Quand on a affaire à deux acides faibles, la décomposition a lieu alors en raison des quantités employées ou des masses.* Ainsi, quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux, en suffisante quantité, dans une dissolution de carbonate de potasse, l'acide carbonique est déplacé et il se forme du sulfure de potassium; réciproquement, si l'on fait arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sulfure de potassium, il se forme du carbonate de potasse, et de l'acide sulfhydrique se dégage.

5° *Quand les deux acides en présence sont très-énergiques, une décomposition peut encore avoir lieu par suite des masses.* Ainsi, quand on distille un mélange d'azotate de potasse et d'acide chlorhydrique équivalent pour équivalent, il se forme du chlorure de potassium, et de l'acide azotique se dégage. Réciproquement, si l'on chauffe un mélange de chlorure de potassium et d'acide azotique en excès, il se fera de l'azotate de potasse, et de l'acide chlorhydrique se dégagera. C'est par suite de la masse que le phénomène a lieu.

Les mêmes règles subsistent quand on opère par voie sèche. Ainsi, quand on fait un mélange d'acide sulfurique et de silicate de potasse, on obtient de la silice et du sulfate de potasse. Réciproquement, si l'on chauffe un mélange de sulfate de potasse et de silice, comme la silice est un acide très-énergique et qu'il n'est pas volatil, l'acide sulfurique sera déplacé. C'est sur cette

réaction qu'est fondée la fabrication du verre. En effet, on chauffe un mélange de sulfate de soude, de calcaire et de sable.

702. Action des bases sur les sels. — Quand on met une base en contact avec un sel, ou la base est la même que celle du sel, ou elle est différente ; si elle est la même, ordinairement il n'y a pas d'action. Quelquefois, cependant, le sel est modifié. Ainsi, si à un sel acide on ajoute la même base, on peut avoir un sel neutre, ou même un sel basique. Par exemple, quand dans une dissolution de bichromate de potasse on ajoute de la potasse en quantité convenable, la liqueur devient jaune, et le sel passe à l'état de chromate neutre de potasse. Dans d'autres cas, le sel devient basique. Ainsi, si l'on chauffe une dissolution d'acétate neutre de plomb avec de l'oxyde de plomb, on obtient de l'acétate basique de plomb, qui est l'*extrait de Saturne.*

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'azotate de plomb avec de l'oxyde de plomb, on produit du sous-azotate de plomb.

Si la base est différente, il peut se présenter plusieurs cas : lorsqu'un composé volatil se produit, il y a toujours décomposition. Ainsi, lorsqu'on chauffe un sel ammoniacal avec une base, l'ammoniaque se dégage. Pour le démontrer, il suffit de chauffer du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre avec de la chaux, il se produit de l'ammoniaque qui bleuit le papier de tournesol. On peut constater le même phénomène par la voie humide. Ainsi, si dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque on verse de la potasse, un dégagement d'ammoniaque a lieu.

En général, *la décomposition s'effectue toujours quand l'oxyde d'un sel est insoluble ou peu soluble dans l'eau.* Or, presque tous les oxydes sont insolubles, il n'y a guère d'exception que pour la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte et la strontiane. Ainsi, une dissolution de sulfate de cuivre en contact avec de la potasse donne un précipité d'oxyde de cuivre. Tout l'oxyde de cuivre doit être séparé, si la base employée est suffisante ; car en filtrant la dissolution, on a une liqueur incolore, ne contenant plus que du sulfate de potasse ; ce qui le prouve, c'est que de l'ammoniaque versée dans la liqueur ne produit plus de coloration bleue.

Une décomposition a encore lieu quand l'oxyde est peu soluble dans l'eau. Ainsi, si dans une dissolution d'azotate de chaux on verse de la potasse, il se fait de l'azotate de potasse, et de la chaux devient libre. Cet effet a lieu parce que la chaux est peu soluble, tandis que la potasse l'est beaucoup.

Quelquefois, lorsqu'on verse une dissolution alcaline dans un sel, le précipité se forme d'abord, puis il se redissout si la base

est en excès. Ainsi, dans une dissolution de sulfate de zinc, si l'on verse de la potasse, il se fait du sulfate de potasse et un précipité d'oxyde de zinc; mais si l'on verse de la potasse en excès, le précipité disparaît. Le même effet a lieu pour l'alumine; car lorsque, dans une dissolution d'alun, on verse de la potasse, il se fait un précipité blanc de sous-sulfate d'alumine, qui disparaît si l'on ajoute un excès de potasse. Dans les deux cas, il se forme un sel double, soluble dans l'eau. Quand on ajoute un alcali en quantité insuffisante pour saturer l'acide, on a quelquefois un sous-sel. Ainsi, dans une dissolution de sulfate de cuivre, lorsqu'on ajoute de la potasse en excès, il se fait un précipité bleu d'oxyde de cuivre; mais si l'on a ajouté la potasse peu à peu, on obtient d'abord un précipité; ce précipité est du sous-sulfate de cuivre.

Quand on ajoute une base à un sel en dissolution, si la base ajoutée fait avec l'acide un sel insoluble ou peu soluble, une décomposition a lieu. C'est ainsi qu'en ajoutant de la baryte à une dissolution de sulfate de potasse, on fait du sulfate de baryte insoluble, et la potasse reste en dissolution. Quand on traite une dissolution de carbonate de potasse par de l'eau de chaux, on obtient un précipité de carbonate de chaux, et de la potasse devient libre. C'est sur cette réaction qu'on s'appuie lorsqu'on fait bouillir du carbonate de potasse avec de la chaux éteinte, pour préparer la potasse caustique.

Quand on met en présence un sel soluble avec une base insoluble, il arrive quelquefois qu'il y a décomposition par suite des affinités électives. Ainsi, si l'on fait bouillir une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer avec de l'oxyde de zinc, on obtient un précipité de sesquioxyde de fer; lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'azotate de cuivre avec de l'oxyde d'argent, on précipite l'oxyde de cuivre. Cependant, cela ne veut pas dire que l'oxyde d'argent combiné avec un acide ne puisse pas être déplacé par une des bases précédentes; en effet, en faisant bouillir de l'azotate d'argent avec de la magnésie, une décomposition a lieu.

Lorsqu'on fait agir une base soluble sur un sel soluble, on admet que les bases se partagent l'acide contenu dans le sel. Ainsi, quand, dans une dissolution de sulfate de potasse, on ajoute de la soude caustique, on admet que l'acide sulfurique se partage les deux bases en proportion inégale, selon les masses qui interviennent.

703. **Action des sels sur les sels.** — Quand on met en contact deux dissolutions salines, il peut se faire un sel double, si l'acide est le même dans les deux sels. Ainsi une dissolution de sulfate d'alumine en contact avec une dissolution de sulfate de

potasse, produit l'alun ; le même effet aurait lieu si l'on remplaçait le sulfate de potasse par le sulfate d'ammoniaque. On pourrait également substituer au sulfate d'alumine le sulfate de chrome, de manganèse. Il se fait encore un sel double quand on mêle un chlorure avec un chlorure. Ainsi une dissolution de chlorure de platine, traitée par du chlorure de potassium ou du chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium ou d'ammonium.

Par voie sèche, *quand on peut faire un composé volatil et un composé solide, une décomposition a lieu.* Ainsi, si l'on chauffe un mélange de carbonate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient du chlorure de sodium et du carbonate d'ammoniaque qui se volatilise.

Lorsque du mélange de deux sels en dissolution il résulte un composé insoluble, il y a toujours décomposition. Ainsi de l'azotate de baryte traité par du sulfate de potasse donne du sulfate de baryte insoluble et de l'azotate de potasse soluble. Si l'on a employé équivalent à équivalent les deux sels, il en résulte deux sels neutres. De même, de l'azotate de chaux traité par du carbonate de soude donne du carbonate de chaux insoluble et de l'azotate de soude ; de l'azotate de plomb en contact avec du chromate neutre de potasse produit du chromate de plomb insoluble, c'est le jaune de chrome, et de l'azotate de potasse soluble.

Lorsque les deux sels formés restent à l'état de dissolution, le sel le moins soluble se précipite le premier. C'est sur ce fait qu'est fondée aujourd'hui la fabrication du salpêtre. Ainsi, en traitant une dissolution d'azotate de soude par du chlorure de potassium, si l'on fait évaporer la dissolution, comme le chlorure de sodium est moins soluble à chaud qu'à froid, tandis que l'azotate de potasse est au contraire plus soluble, le chlorure de sodium se déposera, on l'enlèvera à l'aide d'une écumoire, et l'azotate de potasse cristallisera par le refroidissement. Mais, selon les conditions de température, on peut produire l'effet inverse. Ainsi, si on laisse évaporer spontanément un mélange d'azotate de soude et de chlorure de potassium, le chlorure de potassium cristallisera le premier sans réaction, tandis qu'à chaud il y a une double décomposition.

Enfin, lorsque du mélange de deux dissolutions il peut se produire des composés insolubles ou peu solubles, dans certains cas il y échange de bases et d'acides. Par exemple, si dans une dissolution bleue de sulfate de cuivre on ajoute du chlorure de sodium, la liqueur devient verte, parce qu'il se forme du chlorure de cuivre;

mais si l'on ajoutait trop d'eau, une autre décomposition se produirait, et la liqueur redeviendrait bleue. Il y a dans ces réactions un effet de masse.

En résumé, on peut dire qu'il y a toujours *réaction entre deux corps en présence, toutes les fois qu'il peut se produire un composé éliminable.*

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS

704. **Caractères des sulfates.** — On reconnaît qu'un sel en dissolution est un sulfate lorsque en y ajoutant de l'eau de baryte ou un sel soluble de la même base (chlorure de baryum, azotate de baryte) on obtient un précipité blanc insoluble dans les acides. Cette propriété est caractéristique.

En général, tous les sulfates sont solubles dans l'eau, excepté les sulfates de baryte et de plomb. Les sulfates de chaux, de strontiane, de sous-oxyde de mercure, de protoxyde d'argent sont peu solubles.

Les sulfates soumis à l'action de la chaleur se décomposent, en général, en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfureux et d'oxygène. Si la décomposition se fait à une température élevée, on obtient un oxyde, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène. C'est ce qui se fait lorsqu'on calcine du sulfate de cuivre.

Lorsque la décomposition se forme à une température moins élevée, on obtient de l'acide sulfurique anhydre. Ainsi, quand on chauffe dans une cornue du sulfate de fer, on recueille un acide fumant, qui est un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide hydraté.

Certains sulfates, comme les sulfates de potasse, de soude, de magnésie et de plomb, sont indécomposables par la chaleur.

On peut encore reconnaître un sulfate en le calcinant avec du charbon. Ainsi, si l'on calcine un mélange de sulfate de baryte et de charbon réduit en poudre, on obtient du sulfure de baryum, qui, traité par de l'acide chlorhydrique, forme du chlorure de baryum et de l'acide sulfhydrique reconnaissable à son odeur et à la propriété de noircir le papier imbibé d'acétate de plomb.

705. **Caractères des sulfites.** — Les sulfites sont tantôt solubles et tantôt insolubles dans l'eau. Ils se distinguent des sulfates par la propriété qu'ils ont de dégager de l'acide sulfureux quand on les traite par un acide. Exposés à l'air, les sulfites absorbent l'oxygène et se transforment en sulfates. Ainsi le sulfite de soude

en contact avec l'oxygène, se change en sulfate. L'acide azotique concentré et bouillant, le chlore, produisent le même effet. Par exemple, du sulfite de soude versé dans une dissolution de chlorure de baryum forme un précipité de sulfite de baryte soluble dans les acides. Quand on ajoute au mélange un peu d'ammoniaque, le précipité devient plus abondant, il se forme du sulfate. Lorsque, dans une dissolution d'un sulfite on ajoute un peu de chlore, qui s'empare de l'hydrogène de l'eau et met l'oxygène en liberté, on transforme immédiatement le sulfite en sulfate.

706. **Caractères des hyposulfites.** — Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau. Le plus employé de ces sels est l'hyposulfite de soude, dont on fait usage en photographie et dans les fabriques de papier, comme antichlore. Traités par un sel de baryte en dissolution, les hyposulfites donnent un précipité qui disparaît quand on ajoute un acide. Lorsqu'on a versé un acide tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, en quantité suffisante sur un hyposulfite, un dégagement d'acide sulfureux se produit et un dépôt de soufre a lieu. Ainsi :

$$NaO,S^2O^2+SO^3=NaO,SO^3+SO^2+S.$$

Quand on veut reconnaître si l'hyposulfite de soude contient du sulfate de soude, on ajoute à la dissolution très-étendue du chlorure de baryum ; s'il y a de l'acide sulfurique, il se forme un précipité de sulfate de baryte insoluble.

Lorsque dans une dissolution d'azotate d'argent on verse de l'hyposulfite de soude, on forme un précipité blanc d'hyposulfite d'argent, qui jaunit au bout de quelques instants et finit par devenir noir en se transformant en sulfure d'argent.

Les hyposulfites alcalins dissolvent facilement les chlorure, bromure et iodure d'argent ; c'est pourquoi ils sont employés en photographie.

707. **Caractères des azotates.** — Tous les azotates sont solubles dans l'eau. Quand on projette un azotate sur des charbons incandescents, il brûle avec intensité, il *fuse*, comme on dit, en activant la combustion par son oxygène. Si l'on calcine un azotate, il se décompose en oxyde métallique et en gaz qui se dégagent. Ainsi l'azotate de cuivre chauffé au rouge donne de l'oxyde de cuivre noir. C'est même le meilleur procédé pour avoir cet oxyde à l'état de pureté. Les azotates de baryte, de strontiane calcinés se décomposent également en baryte et en strontiane.

On peut reconnaître facilement un azotate en dissolution, parce que l'acide azotique attaque le cuivre. Pour faire l'expérience, on introduit dans un tube fermé par un bout une dissolution d'azo-

tate avec du cuivre et de l'acide sulfurique; au bout de quelques instants, l'acide azotique mis en liberté attaque le cuivre; il se forme des vapeurs rutilantes caractéristiques. L'acide azotique libre décolore le sulfate d'indigo; mais les azotates ne possèdent pas cette propriété. Il faut d'abord traiter l'azotate par l'acide sulfurique concentré; l'acide azotique alors mis en contact avec la liqueur bleue d'indigo, détruit la couleur; il suffit de chauffer un peu le mélange. On peut encore reconnaître une très-petite quantité d'acide azotique à l'aide d'une liqueur contenant du sulfate de protoxyde de fer dissous dans de l'acide sulfurique pur. Pour le succès de l'expérience, dans de l'acide sulfurique pur on introduit quelques gouttes de sulfate de protoxyde de fer; aussitôt qu'on verse dans cette liqueur un peu d'azotate, immédiatement une coloration a lieu. Ce réactif est très-important, parce qu'il permet de reconnaître s'il y a de l'acide azotique dans l'acide sulfurique qui doit servir à dissoudre l'indigo.

708. **Caractères des phosphates.** — Les phosphates sont, en général, des sels insolubles dans l'eau et solubles dans les acides; ils peuvent exister sous trois états. En effet, l'acide phosphorique peut se combiner avec un, deux ou trois équivalents d'eau; l'eau jouant le rôle de base, chaque équivalent d'eau peut à son tour être remplacé par un équivalent de base; on a de cette manière trois sortes de phosphates : les phosphates basiques, les phosphates neutres et les phosphates acides. On connaît trois phosphates de soude : le phosphate de soude basique $PhO^5,3NaO$, qui contient 10 équivalents d'eau de cristallisation; le phosphate de soude neutre ou le phosphate ordinaire $PhO^5,2NaO,HO$, qui renferme 24 équivalents d'eau de cristallisation; et le phosphate acide $PhO^5,NaO,2HO$. Ces trois phosphates, mis en contact avec une dissolution d'un sel métallique, donnent des produits différents. Ainsi le phosphate de soude ordinaire, traité par l'azotate d'argent, donne un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent :

$$PhO^5,2NaO,HO+3(AgO,AzO^5)=$$
$$PhO^5,3AgO+2(NaO,AzO^5)+AzO^5,HO.$$

De l'acide azotique devient libre; c'est pourquoi la liqueur est acide.

Si l'on chauffe ce même phosphate de soude, il perd d'abord 24 équivalents d'eau, puis son eau de cristallisation; on a alors du pyrophosphate de soude, lequel, traité par de l'azotate d'argent, donne un précipité blanc :

$$PhO^5,2NaO+2(AgO,AzO^5)=PhO^5,2AgO+2(NaO,AzO^5).$$

On peut aussi reconnaître l'acide phosphorique contenu dans un sel en formant un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Par exemple, si dans une dissolution de sulfate de magnésie on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'ammoniaque en excès, on ne forme pas de précipité; mais si dans le mélange on verse une dissolution de phosphate, il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

On peut encore faire usage d'un autre réactif. Il existe quelques phosphates insolubles dans les acides : ainsi le phosphate de fer est insoluble dans l'acide acétique. Etant donné un phosphate acide en dissolution, il suffira d'y ajouter un sel de fer pour avoir un précipité qui disparaît par l'agitation; mais si l'on ajoute de l'acétate de soude, le précipité reparaît. Un phosphate sec, chauffé dans un tube avec un petit morceau de potassium, se transforme en phosphure de potassium, qui, mis au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré inflammable.

709. **Caractères des arséniates.** — Les arséniates sont insolubles dans l'eau et solubles dans les acides; il n'y a d'arséniates solubles que les arséniates alcalins. Chauffés avec un mélange de carbonate de soude et de charbon, ils répandent une odeur aliacée. Les arséniates solubles, traités par l'hydrogène sulfuré, donnent un précipité jaune de sulfure d'arsenic qui ne se forme bien que quand on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Lorsque dans une dissolution d'azotate d'argent on verse un arséniate soluble, il se fait un précipité rouge-brique, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Une dissolution d'arséniate en contact avec du sulfate de cuivre donne un précipité blanc-bleuâtre, tandis qu'avec un arsénite on aurait un précipité vert. Si l'on verse un arséniate soluble dans une dissolution de sulfate de magnésie additionnée d'ammoniaque, il se fait un précipité qui est un arséniate double d'ammoniaque et de magnésie. Chauffé dans un tube fermé par un bout avec de l'acide borique et du charbon, un arséniate donne lieu à un anneau miroitant d'arsenic, qui se forme à la partie antérieure du tube.

710. **Caractères des arsénites.** — Les arsénites se distinguent des arséniates par les caractères suivants : En contact avec une dissolution d'azotate d'argent, un arsénite donne un précipité jaune d'arsénite d'argent, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque; traité par du sulfate de cuivre, un arsénite soluble donne un précipité vert d'arsénite de cuivre, qui est le *vert de Scheele* employé dans la peinture. Lorsqu'on verse une dissolution d'hydrogène sulfuré sur un arsénite, on produit un précipité jaune de sulfure d'arsenic, si l'on ajoute à la liqueur un peu

d'acide chlorhydrique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque et dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce caractère le distingue du sulfure de cadmium, qu'on emploie également en peinture, parce que ce dernier n'est pas soluble dans ces réactifs.

Les arsénites et les arséniates, chauffés dans un tube avec du cyanure de potassium, donnent lieu à un anneau brillant d'arsenic métallique. Ordinairement, pour reconnaître la présence de l'arsenic, on se sert de l'appareil de Marsh, dont il a été parlé précédemment.

711. **Caractères des chlorates.** — Tous les chlorates sont solubles dans l'eau. Mis en contact avec des charbons incandescents, ils en activent la combustion. Chauffés dans une cornue, ils laissent dégager de l'oxygène, et le résidu dissous dans l'eau donne un précipité, avec l'azotate d'argent, de chlorure insoluble dans l'eau.

712. **Caractères des carbonates.** — Tous les carbonates, solubles ou insolubles, font effervescence au contact d'un acide ; ils laissent dégager de l'acide carbonique, qui a la propriété de troubler l'eau de chaux. Tous les carbonates sont insolubles, excepté les carbonates alcalins. Chauffés au rouge, ils abandonnent leur acide carbonique, comme le carbonate de chaux ; il n'y a d'exception que pour les carbonates alcalins, qui sont indécomposables par la chaleur. Un carbonate soluble, traité par l'eau de chaux, donne un précipité de carbonate de chaux soluble dans les acides et, par suite, dans un excès d'acide carbonique. Les sulfites concentrés, traités par un acide, donnent naissance à un gaz, comme les carbonates ; mais ce qui les distingue, c'est que le gaz acide sulfureux est odorant, tandis que l'acide carbonique est inodore.

713. **Caractères des borates.** — Les borates sont fusibles, comme le borate de soude. Ils sont indécomposables par la chaleur ; mais ils deviennent pâteux quand on les chauffe trop fortement. Il est assez difficile de les reconnaître. Cependant un borate, traité par l'acide sulfurique, met en liberté l'acide borique, qui cristallise en écailles. Un autre caractère non moins utile, c'est que l'acide borique colore en vert la flamme de l'alcool.

714. **Caractères des silicates.** — Les silicates sont insolubles, excepté les silicates alcalins. A une température élevée, les uns sont fusibles et les autres résistent : ainsi les verres sont des silicates fondus, les argiles réfractaires sont des silicates d'alumine et de magnésie infusibles. Un silicate alcalin en dissolution concentrée dans l'eau, traité par un acide comme l'acide chlorhydrique, produit un précipité de silice. Si, au lieu de prendre une

dissolution concentrée, on fait agir l'acide sur une liqueur étendue, la silice ne se précipite plus; il faut alors faire évaporer la dissolution jusqu'à siccité et traiter le résidu par l'eau; alors la silice devient insoluble. Mêlée avec de l'acide sulfurique et du fluorure de calcium, puis chauffée dans un ballon, la silice engendre le fluorure de silicium gazeux.

715. **Caractères des chlorures.** — Les chlorures sont tous solubles dans l'eau, excepté le chlorure d'argent et le protochlorure de mercure. Le chlorure de plomb est un peu soluble. Traité par l'acide sulfurique concentré, un chlorure donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique et à la production d'un sulfate. Mais le réactif propre à faire reconnaître les chlorures solubles est l'azotate d'argent. Quand on verse une dissolution d'un chlorure dans de l'azotate d'argent, on a un précipité blanc ayant l'aspect caséeux du chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque. Le chlorure d'argent qui se forme se colore sous l'influence de la lumière; à la lumière diffuse, il devient violet, et la partie centrale reste incolore. C'est sur la propriété que possède le chlorure d'argent de se colorer à la lumière, qu'est fondée la photographie. Le chlorure d'argent est en outre soluble dans l'hyposulfite de soude. Cette propriété est encore utilisée en photographie. Un chlorure chauffé avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique produit du chlore.

716. **Caractères des bromures.** — Les bromures ont une très-grande analogie avec les chlorures, qu'ils accompagnent le plus souvent. Dans la nature, on ne trouve jamais un bromure sans qu'il soit en contact avec un chlorure ou un iodure. Tous les bromures sont généralement solubles dans l'eau; traités par une dissolution d'azotate d'argent, ils donnent un précipité légèrement jaunâtre de bromure d'argent insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude. Un bromure chauffé avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique concentré, laisse dégager du brome.

Pour distinguer un chlorure d'un bromure, on se sert du chlore, qui déplace le brome. Pour cela, dans une dissolution de bromure de potassium, par exemple, on ajoute goutte à goutte du chlore; on obtient ainsi une coloration brune très-marquée. Cela fait, on verse de l'éther sur le mélange et on agite la liqueur; l'éther dissout le brome et monte à la surface en se colorant, tandis que la partie inférieure se décolore. Si l'on prend cet éther bromé et si on le mêle avec de la potasse, on reproduit un mélange de bromure et de bromate de potasse qui, par la calcination, redonnera le brome.

717. **Caractères des iodures.** — Les iodures sont tantôt solubles et tantôt insolubles dans l'eau. En contact avec une dissolution d'azotate d'argent, un iodure soluble produit un précipité blanc-jaunâtre, caséeux, insoluble dans l'acide azotique. Dans l'ammoniaque, le précipité ne se dissout pas, mais il devient plus blanc. C'est ce caractère qui distingue un iodure d'un bromure et d'un chlorure. Il existe un réactif très-sensible qui sert à reconnaître la présence d'un iodure, c'est la dissolution d'amidon. Quand on met une dissolution d'amidon en contact avec de l'iode libre ($\frac{1}{2}$ litre d'eau pour 1 gramme d'amidon), on obtient un précipité bleu appelé *iodure d'amidon*, quoique le précipité ne soit pas encore défini. Si l'iode était en combinaison, on ne pourrait pas le reconnaître de cette manière. Il faudrait commencer par mettre l'iode en liberté. Pour cela, on ajoute à la dissolution d'iodure quelques gouttes de chlore, l'iode mis en liberté peut colorer l'amidon en bleu. Lorsqu'on met un excès de chlore, on détruit la coloration bleue.

Il existe un certain nombre d'iodures qui présentent une coloration vive. Ainsi une dissolution d'un sel de plomb, traitée par un iodure, donne un précipité d'iodure de plomb d'un très-beau jaune, mais qu'on ne peut utiliser à cause de son peu de solidité. Un sel de protoxyde de mercure, en contact avec de l'iodure de potassium, donne un précipité jaune-verdâtre. Si, au lieu d'un sel de protoxyde de mercure, on se sert d'un sel de bioxyde, comme le bichlorure de mercure, on obtient avec l'iodure de potassium un précipité jaune d'abord, mais qui devient ensuite d'un rouge vif. Ce précipité de biiodure de mercure est soluble dans un excès du réactif; il est également soluble dans un excès de bichlorure.

718. **Caractères des fluorures.** — Les fluorures sont tantôt solubles et tantôt insolubles dans l'eau. Les fluorures alcalins et le fluorure d'argent sont solubles dans l'eau. Ce qui caractérise un fluorure, c'est que, traité par l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager des vapeurs d'acide fluorhydrique qui attaquent le verre. Pour faire l'expérience, on pulvérise le fluorure, puis on en met avec de l'acide sulfurique concentré dans une capsule de platine, parce que le verre est attaqué par l'acide fluorhydrique. Cela fait, on ferme la capsule avec un morceau de verre recouvert de cire, sur lequel on a tracé des caractères, et on chauffe le vase légèrement; le verre est attaqué dans tous les endroits où il est libre. Comme le verre pourrait être attaqué par de l'acide sulfurique très-concentré, même quand il n'y aurait pas de fluorure, on a proposé de substituer au verre une plaque de quartz ou de cristal de roche. Le verre étant une combinaison de silice,

de carbonate de soude et de chaux, on conçoit que l'acide sulfurique en vapeur puisse attaquer la chaux ; il est bon de faire une expérience à blanc, c'est-à-dire de chauffer dans une capsule de l'acide sulfurique et d'exposer à sa vapeur le verre, pour savoir s'il n'est pas attaqué. On lave ensuite la lame de verre à l'alcool pour enlever la cire.

719. **Caractères des cyanures.** — Un cyanure en dissolution, traité par du sulfate de protoxyde de fer, donne un précipité blanc qui bleuit promptement à l'air. Lorsqu'on ajoute une dissolution de chlore au précipité, le précipité de bleu de Prusse se forme immédiatement. Il n'y a d'exception que pour le cyanure de mercure, qui ne donne pas de bleu de Prusse avec le sulfate de protoxyde de fer.

Quand on traite un cyanure par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, on obtient des vapeurs d'acide cyanhydrique reconnaissable à l'odeur d'amandes amères. On s'assure bien de la présence d'un cyanure en traitant la dissolution par l'azotate d'argent et en chauffant le précipité qui se forme dans un tube fermé par un bout ; on recueille le gaz qui se dégage sous une éprouvette. Si la matière est un cyanure, on a du cyanogène qui brûle avec une flamme pourpre.

720. **Usages des caractères des sels.** — Les caractères des sels servent à les distinguer les uns des autres dans une analyse. On n'est jamais certain d'avoir reconnu un sel dans une substance, tant que l'on n'en a pas constaté tous les caractères.

POTASSIUM (K = 39,14)

721. **Historique.** — Le premier procédé qui fut employé pour extraire les métaux alcalins repose sur la décomposition d'un sel par la pile. Ce fut Humphry Davy qui constata d'abord que les corps qu'on appelait potasse, soude, chaux, lithine, étaient des composés d'oxygène et d'un métal. En 1807, il plaça un fragment de potasse sur une lame de platine, puis il fit communiquer le pôle négatif d'une forte pile avec l'intérieur du morceau de potasse et le pôle positif avec la lame de platine. Autour du pôle négatif il remarqua bientôt un métal qui s'oxydait presque immédiatement. Le métal était donc découvert, sans toutefois être isolé ; on l'appela *potassium*.

Berzélius perfectionna le procédé ; il fit une espèce de coupelle en potasse et versa dans l'intérieur du mercure ; de cette manière, le pôle négatif de la pile se trouvait en contact avec la potasse sous le mercure. Il obtint ainsi un amalgame de potassium ; puis, distillant le produit dans une petite cornue, il isola le potassium.

Ce procédé ne permettait pas d'obtenir beaucoup de potassium ; il fut bientôt remplacé par le procédé de Gay-Lussac et Thénard, et enfin par celui de M. Brunner, auquel on ajouta depuis quelques perfectionnements.

722. **Procédé de Gay-Lussac et Thénard.** — Ce procédé consiste à faire couler dans un tube de fer de la potasse fondue, sur des fils de fer portés à une très-haute température. L'oxygène de la potasse s'unit au fer, et le potassium distille dans de l'huile de naphte (fig. 147).

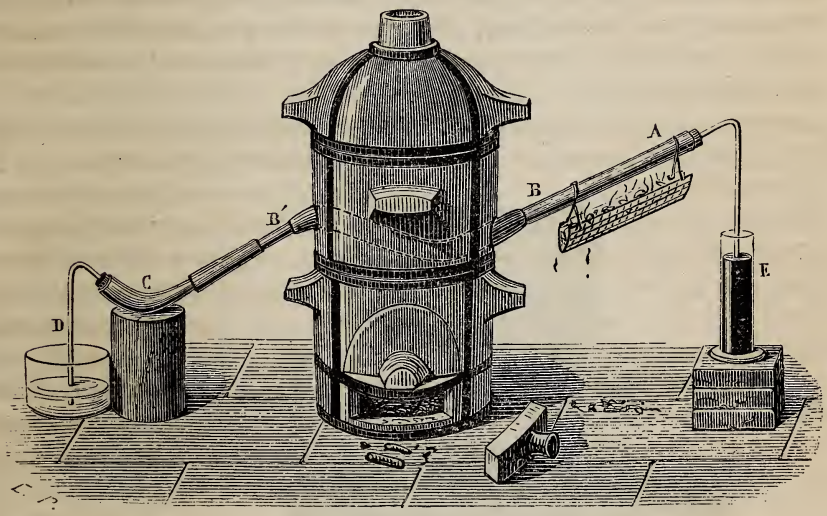

Fig. 147.

Ce procédé est tout à fait empirique. En effet, le fer jouit de la propriété inverse de celle sur laquelle les deux chimistes s'appuyaient pour décomposer la potasse. L'oxyde de fer, en présence du potassium, doit se décomposer en oxygène et en fer, et le potassium doit se changer en potasse. Si Gay-Lussac et Thénard eussent connu cette propriété, ils n'auraient peut-être pas osé employer un procédé absurde théoriquement, qui cependant leur a réussi.

Pour préparer le potassium par cette méthode, on introduit des fils de fer bien décapés dans un canon de fusil recourbé BB'. A l'extrémité B on adapte un tube AB rempli d'oxyde de potassium (hydrate de potasse), et à l'autre extrémité B' on met une allonge B'C propre à recueillir le métal. Pour éviter le contact de l'air, on ajuste en A le tube AE et en C le tube CD, qui plongent tous deux dans le mercure. On porte d'abord au rouge blanc la partie BB' contenant le fer, puis on chauffe le tube AB renfermant la potasse; celle-ci coule sur le fer. L'eau de la potasse est d'abord

décomposée, puis l'oxygène de la potasse est absorbé par le fer, il se forme de l'hydrogène, un mélange de protoxyde et de sesquioxyde de fer et du potassium :

$$3Fe+2(KO,HO)=Fe^3O^4+2K+2H.$$

Ce qui empêche que le potassium ne reprenne l'oxygène au fer, c'est que l'oxyde de fer qui se forme est entouré d'une couche de potasse, comme d'un vernis préservateur. Si l'opération était conduite avec lenteur, il ne se ferait point de potassium. C'est la chaleur seule qui décompose à une haute température l'hydrate de potasse en hydrogène, en oxygène et en potassium. Le fer est en réalité un métal qui ne sert qu'à diviser la matière. On recueille le potassium dans la partie C, et, à l'aide d'une tige, on retire les morceaux, que l'on conserve dans l'huile de naphte ou dans de l'huile de pétrole. Par ce procédé, 100 grammes de potasse donnent environ 25 grammes de potassium pur.

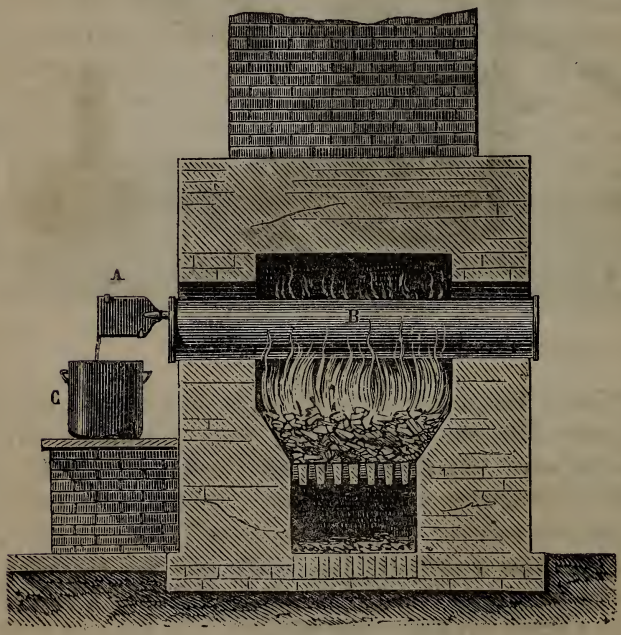

Fig. 148.

723. **Procédé Brunner.**—Le procédé de M. Brunner consiste à décomposer le carbonate de potasse par du charbon porté à une très-haute température. En présence du charbon, l'acide carbonique se transforme en oxyde de carbone, qui se dégage, et le potassium distille dans un récipient contenant de l'huile de naphte ou de l'huile de schiste.

Dans la pratique, on procède de la manière suivante : Dans une bouteille de fer, ou mieux aujourd'hui dans un vase cylindrique de fonte B (fig. 148), on introduit un mélange de carbonate de potasse et de charbon de bois dans les proportions indiquées par une expérience préliminaire. Le carbonate de potasse qui con-

vient le mieux est celui qui provient de la calcination du tartre brut. On place l'appareil dans une position horizontale, au milieu d'un fourneau chauffé à une très-haute température. Lorsque le cylindre métallique est porté au rouge blanc, on adapte à l'entrée, conformément aux expériences de MM. Donny et Mareska, un *condensateur* A, que l'on refroidit convenablement. Ce condensateur n'est rien autre chose qu'un récipient plat en tôle, sur lequel peut s'adapter un couvercle. Le gaz oxyde de carbone s'échappe par l'ouverture, et le potassium coule dans ce récipient, d'où il glisse immédiatement dans une marmite contenant de l'huile de naphte ou de schiste. Huit ou neuf cents grammes de tartre calciné donnent en moyenne deux cents grammes de potassium impur.

724. **Distillation du potassium.** — On purifie le potassium brut en le distillant dans un cylindre de fer analogue au précédent. Seulement, avant d'introduire le métal dans l'appareil, on a soin d'y faire arriver un courant d'hydrogène, qui, en tapissant les parois intérieures, réduit l'oxyde de fer qui a pu se former. On adapte au cylindre un tube qui le met en communication avec un récipient de cuivre à moitié rempli d'huile de naphte. Une ouverture pratiquée dans le récipient, en face du tube, permet d'introduire une tige de fer pour dégager de temps en temps le tube pendant la distillation.

725. **Propriétés physiques du potassium.** — Le potassium

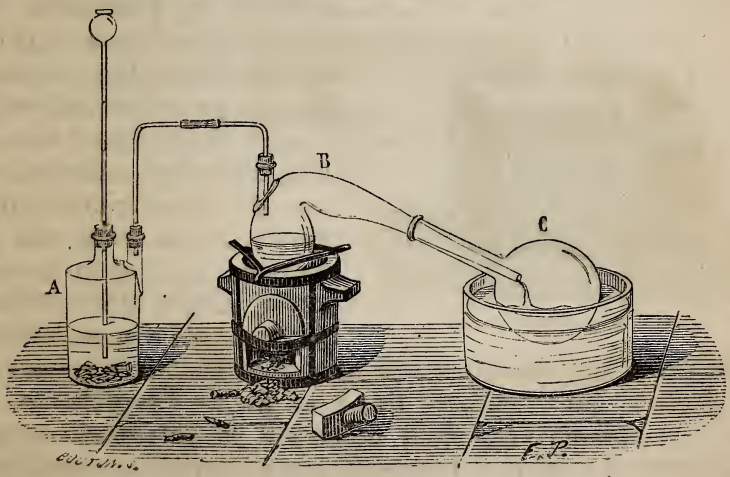

Fig. 149.

possède l'éclat de l'argent, quand on vient de le couper. Il est mou à la température ordinaire; mais, à une température inférieure à 0°, il est cassant. Sa densité est 0,865. Il fond à 55° environ, et entre en vapeur à la température rouge. On peut le distiller dans les laboratoires dans une cornue de verre B (fig. 149),

en ayant soin d'y faire passer un courant d'hydrogène ou d'azote dessus.

726. **Propriétés chimiques.** — Le potassium est le seul métal qui se combine directement avec l'oxygène sec. En contact avec l'air, il absorbe l'oxygène et l'acide carbonique, et donne naissance à du carbonate de potasse. C'est à cause de cette propriété qu'on est obligé de conserver le potassium dans l'huile de naphte, la benzine ou l'huile de pétrole rectifiée. On doit toujours, avant de se servir de ces huiles, les débarrasser de l'oxygène qu'elles renferment, en les chauffant avec un peu de potassium. Le potassium décompose l'eau à la température ordinaire. Pour le démontrer, on fait passer sous une éprouvette B aux trois quarts remplie de mercure, sur la cuve à mercure, un petit globule de potassium sec, après avoir introduit à l'extrémité un peu d'eau ; une décomposition a lieu aussitôt, le mercure baisse dans l'éprouvette et le liquide qui reste est alcalin, comme le constate le papier rouge de tournesol, qui passe au bleu, ou le sirop de violette, qui devient vert (fig. 150).

Lorsqu'on projette un petit fragment de potassium sur l'eau, le métal semble brûler immédiatement avec une flamme pourpre. En réalité, c'est l'hydrogène de l'eau qui brûle, comme nous l'avons déjà dit, et la coloration qui se produit est due au potassium qui entre en vapeur. Pour éviter tout accident lorsqu'on retire un morceau de potassium de l'huile de naphte, il faut avoir soin de le dessécher entre deux feuilles de papier joseph. Dès qu'il est en contact avec l'eau, on doit recouvrir le vase d'une lame de verre, afin de se mettre en garde contre la projection qui a toujours lieu à la fin de l'expérience. Gay-Lussac, la première fois qu'il fit brûler du potassium sur l'eau, s'étant approché du vase trop rapidement, perdit un œil. Le potassium a plus d'affinité pour le chlore que les autres métaux ; c'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie comme réducteur de certains chlorures métalliques. Ainsi l'aluminium ne pourrait pas être obtenu en traitant l'alumine par le charbon, tandis qu'on décompose cet oxyde quand on chauffe du chlorure d'aluminium avec du potassium.

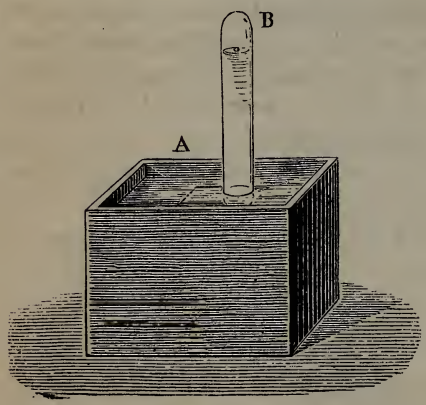

Fig. 150.

727. **Usages du potassium.** — Le potassium est aujourd'hui employé comme un réducteur très-énergique. On s'en sert pour extraire le baryum, le strontium. Ce métal n'est plus seulement une curiosité de laboratoire. Dans la nature et dans les arts, le potassium joue un très-grand rôle à l'état de carbonate de potasse et à l'état de silicate. C'est avec le carbonate, en effet, qu'on fabrique la potasse caustique, le savon, le verre, le cristal.

Dans la nature, la potasse joue un grand rôle; elle se rencontre en combinaison avec la silice dans le feldspath, le mica, qui constituent les roches granitiques. Ces roches peuvent être regardées comme l'origine de tous les sels de potasse; elles se décomposent au contact de l'air, forment du silicate de potasse, qui se dissout dans l'eau. C'est à cause de cela qu'on trouve de la potasse partout. Les plantes absorbent la potasse en décomposant le silicate, et le rendent ensuite sous forme de carbonate. Quelques-unes donnent bien de l'oxalate de potasse, comme l'oseille, d'autres du tartrate, comme le raisin; mais, par la calcination des plantes, on a toujours la potasse à l'état de carbonate. On a constaté que les branches d'arbre contiennent plus de potasse que les troncs; les feuilles en renferment encore davantage, elles peuvent en donner jusqu'à 8 et 10 pour cent; mais ce sont les graines qui sont le plus riches en potasse. En résumé, la potasse, qui est indispensable aux végétaux, provient de la décomposition des roches feldspathiques, qui ne sont rien autre chose que des silicates doubles d'alumine et de potasse. Sous l'influence des agents atmosphériques, ces roches se décomposent, et le silicate de potasse se répand à la surface du sol et pénètre dans les plantes par un effet de capillarité.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le potassium forme avec l'oxygène deux composés, le *protoxyde de potassium* KO, ou la potasse, et le *bioxyde de potassium* KO^2. Ces deux composés sont sans intérêt, parce qu'il est très-difficile d'avoir de la potasse anhydre, et parce que le bioxyde de potassium n'a aucun usage. Mais la potasse en s'unissant avec l'eau forme l'*hydrate de potasse* KO,HO, qui joue un très-grand rôle.

HYDRATE DE POTASSE (KO,HO = 56,14)

728. **Historique.** — La potasse combinée avec un équivalent d'eau est appelée *potasse caustique*, à cause de la chaux qu'elle renferme, *potasse hydratée*, *pierre à cautère*.

729. **Préparation de l'hydrate de potasse.** — On prépare la potasse caustique en décomposant le carbonate de potasse par la chaux éteinte ; il se forme du carbonate de chaux insoluble et de la potasse caustique soluble.

Dans les arts, on opère de la manière suivante : Dans une marmite de fonte on chauffe 1 partie de carbonate de potasse avec 10 à 12 parties d'eau ; lorsque la dissolution est bouillante, on introduit peu à peu de la chaux éteinte ; il se forme un dépôt de carbonate de chaux et une dissolution de potasse caustique. Pour voir si l'opération est terminée, on filtre une portion de la liqueur et on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique ; si la potasse ne contient plus de carbonate de potasse, il n'y a pas d'effervescence ; si une effervescence a lieu, il faut continuer l'ébullition. On pourrait aussi verser un peu de chaux dans la dissolution de potasse caustique ; s'il y a du carbonate de potasse, il se forme un trouble qui est dû au précipité de carbonate de chaux. La potasse caustique doit être préparée avec rapidité, afin que la potasse ne se transforme pas en carbonate de potasse au contact de l'air. Lorsque l'ébullition est complète, on filtre le mélange laiteux de carbonate de chaux et de potasse caustique sur une toile, on évapore la dissolution dans une bassine de fonte d'abord, puis dans une capsule d'argent, pour l'avoir à l'état solide. On détache ensuite les morceaux, que l'on enferme dans un flacon bouché avec un bouchon de liége surmonté d'une coiffe de caoutchouc.

Si l'on voulait avoir seulement une dissolution de potasse caustique, on pourrait se contenter d'introduire dans un flacon du carbonate de potasse, de la chaux et de l'eau distillée ; la potasse reste ainsi dans la liqueur à l'état caustique. Cette potasse n'est pas pure, elle contient tous les sels étrangers que le carbonate de potasse renferme, comme le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, le silicate de potasse. Ces sels ne présentent aucun inconvénient pour la plupart des besoins de l'industrie ; mais dans les laboratoires, on est obligé d'avoir de la potasse plus pure, qu'on désigne sous le nom de *potasse à l'alcool*, parce qu'on la purifie à l'aide de ce dissolvant.

730. **Potasse à l'alcool.** — Pour préparer de la potasse à l'alcool, on fait dissoudre de la potasse à la chaux dans de l'alcool ; les sels étrangers étant, en général, insolubles dans l'alcool, se déposent à l'état solide ou même à l'état huileux. A l'aide d'un syphon, on décante la liqueur et on la distille pour en retirer l'alcool. Dès que la solution est suffisamment concentrée, on la chauffe au rouge naissant dans une capsule d'argent et on la coule sur une plaque d'argent, puis on renferme les morceaux

dans un flacon. La potasse à l'alcool ainsi préparée n'est pas encore très-pure, parce que le chlorure de potassium est un peu soluble dans l'alcool, et parce qu'il se reforme toujours du carbonate de potasse.

On obtient une potasse plus pure en chauffant un mélange de crème de tartre et d'azotate de potasse, pour les transformer en carbonate de potasse ; puis on traite ce sel par de la chaux provenant du marbre blanc calciné.

731. **Procédé de M. Wœhler.** — M. Wœhler a proposé de décomposer le carbonate de potasse par du cuivre métallique pour avoir un produit pur. Pour cela, on chauffe dans un vase de cuivre une partie d'azotate de potasse avec une ou deux parties de cuivre métallique coupé en petits morceaux. Le cuivre s'oxyde rapidement ; on obtient ainsi un mélange d'oxyde de cuivre et de potasse anhydre ; l'oxyde de cuivre reste au fond du liquide ; on décante ce dernier dans une bassine d'argent et on le fait évaporer. La potasse ainsi préparée n'est pas tout à fait pure, elle contient presque toujours un peu de cuivre et un peu d'argent.

732. **Propriétés de l'hydrate de potasse.** — L'hydrate de potasse ou la *potasse caustique* est une matière solide, blanche, tellement soluble dans l'eau qu'elle est déliquescente à l'air. Comme l'air renferme de l'acide carbonique qui se combine toujours avec la potasse, une dissolution de potasse caustique est presque toujours un mélange de potasse caustique et de carbonate de potasse. L'hydrate de potasse est la base alcaline par excellence, elle se combine avec tous les acides.

La potasse caustique peut cristalliser avec un équivalent d'eau ou avec cinq équivalents. Si elle ne renferme qu'un équivalent d'eau, elle produit de la chaleur lorsqu'on verse dessus de l'eau ; au contraire, si elle contient cinq équivalents d'eau, elle donne lieu a un abaissement de température. La potasse agit fortement sur les matières organiques et sur les matières animales. En contact avec la peau, elle la brûle, de là son usage comme pierre à cautère. La soie, la laine, trempées dans une dissolution de potasse caustique, se dissolvent très-rapidement. Lorsqu'on chauffe dans un tube fermé par un bout un mélange de potasse caustique et d'une matière animale telle que la laine, il se fait un dégagement d'ammoniaque qui bleuit le papier rouge de tournesol. C'est un caractère qui permet de distinguer une matière animale d'une matière végétale, parce que cette dernière ne donne pas d'ammoniaque dans les mêmes circonstances.

733. **Usages de la potasse caustique.** — La potasse caustique sert principalement à la fabrication du savon. La lessive des

savonniers n'est rien autre chose qu'une dissolution de potasse ou de soude caustique. C'est avec elle et une matière grasse qu'on fait le savon. Les savons mous, les savons verts, celui qui sert à dégraisser les laines, sont faits plus spécialement avec la potasse caustique. En chirurgie, on emploie la potasse caustique comme *pierre à cautère*. Pour cela, on fond la potasse dans une capsule d'argent ou de platine et on la coule dans un moule sous forme de bâton. La potasse caustique et la potasse à l'alcool sont deux précieux réactifs indispensables dans un laboratoire. Ainsi, dans l'analyse, on se sert souvent de la potasse caustique à l'état sec pour attaquer les silicates et les rendre solubles. C'est parce que la potasse attaque la silice que l'on ne peut pas faire fondre de potasse dans des vases de verre ou de terre, qui sont des silicates. Quelquefois, pour avoir de la potasse anhydre, on mélange cet alcali fondu avec un acide anhydre tel que l'acide borique fondu, qui absorbe l'eau. En médecine, on emploie dans certains cas la potasse caustique en dissolution très-étendue, à l'intérieur, comme antiscrofuleux.

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE, LE FLUOR ET LE CYANOGÈNE

Le potassium se combine en une seule proportion avec les corps halogènes tels que le chlore, le brome, l'iode, le fluor et le cyanogène. Les composés formés sont isomorphes, et la plupart ont une importance très-grande dans l'industrie.

CHLORURE DE POTASSIUM ($KCl = 74,64$)

734. **Préparation.** — Le chlorure de potassium est un produit que l'on obtient d'une manière accessoire dans plusieurs industries. On le retirait principalement, jusque dans ces dernières années, des cendres des varechs qui croissent sur les rochers recouverts par les eaux de la mer. On récolte ces plantes, on les brûle, et les cendres qui en proviennent, qu'on appelle *soude de varech*, ne sont en réalité qu'un mélange de sels de potasse et de soude. Elles fournissent jusqu'à 30 et 35 pour cent de chlorure de potassium.

L'eau de la mer évaporée donne aussi du chlorure de potassium. Quand on abandonne à elle-même cette eau, on retire d'abord le sel marin, puis, par des cristallisations successives, on extrait des

eaux mères qui restent du sulfate de soude et du chlorure double de potassium et de magnésium. Ce dernier, lavé convenablement, laisse déposer le chlorure de potassium, tandis que le chlorure de magnésium reste en dissolution.

Il y a quelques années, on a découvert près de Magdebourg, en Prusse, des dépôts de chlorure double de potassium et de magnésium provenant d'anciennes mers. On en retire facilement le chlorure de potassium en dissolvant la matière dans de l'eau et en faisant évaporer le sel qui se dépose.

Le chlorure de potassium est encore obtenu d'une manière accessoire dans le raffinage des potasses brutes et dans les eaux mères du nitre.

735. **Propriétés du chlorure de potassium.** — Le chlorure de potassium est un sel qui a une grande analogie avec le chlorure de sodium. Il est incolore, amer et très-soluble dans l'eau. A 0°, 100 parties d'eau en dissolvent 29 parties, et à 100°, elles en dissolvent 29,3. Il cristallise en cube.

736. **Usages.** — Le chlorure de potassium sert aujourd'hui à la préparation d'un grand nombre de sels de potasse, parce qu'il est très-facile à être transformé en d'autres sels par la voie des doubles décompositions. Ainsi on l'emploie dans la fabrication du salpêtre, de l'alun, etc. En médecine, il sert comme fondant et comme purgatif.

IODURE DE POTASSIUM (KIo=166,14)

737. **Préparation.** — On retire l'iodure de potassium des eaux mères provenant des soudes de varech. Quand on traite les soudes de varech par l'eau, on enlève d'abord le sulfate de soude, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium; les eaux mères qui restent servent alors à la préparation de l'iodure de potassium. Pour cela, on dissout de la potasse dans ces eaux; il se forme alors un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse; on chauffe la matière de manière à la calciner et à transformer l'iodate en iodure. Cela fait, on redissout le produit dans l'eau et on fait cristalliser le sel; l'iodure se dépose peu à peu en cristaux.

Dans les laboratoires, on prépare l'iodure de potassium en introduisant dans une dissolution de potasse assez d'iode pour que la masse soit légèrement colorée; on a ainsi un mélange d'iodure et d'iodate de potasse. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, puis on calcine le résidu dans une capsule de platine. L'iodate

se décompose en oxygène et en iodure de potassium. On redissout le tout dans l'eau ou mieux dans l'alcool, puis on fait évaporer et cristalliser le sel.

738. **Propriétés de l'iodure de potassium.** — L'iodure de potassium, qu'on appelle quelquefois *hydriodate de potasse,* a le même aspect que le chlorure de potassium; comme lui il cristallise en cube. C'est à cause de cela que ces deux sels se trouvent souvent mélangés ensemble.

Pour voir si de l'iodure de potassium contient du chlorure, on en verse une dissolution dans de l'azotate d'argent auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque; le chlorure d'argent qui se forme se dissout dans la liqueur, tandis que l'iodure d'argent jaune ne se dissout pas. On filtre la liqueur, et on a un précipité d'iodure d'argent. Pour voir si la liqueur contient du chlorure d'argent, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour neutraliser l'ammoniaque, et le chlorure d'argent insoluble se dépose. L'iodure de potassium est un sel blanc, déliquescent; il est décomposé par le chlore et donne un dépôt d'iode ayant la propriété de colorer en bleu l'amidon. Un excès de chlore détruirait le précipité. L'iodure de potassium est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il dissout l'iode et fond à la chaleur rouge.

739. **Usages de l'iodure de potassium.** — L'iodure de potassium est employé en médecine dans le traitement du goître et des maladies scrofuleuses; il sert aussi en photographie.

BROMURE DE POTASSIUM ($KBr = 119,14$)

740. **Préparation.** — Le bromure de potassium se prépare de la même manière que l'iodure. On dissout du brome dans de la potasse, on évapore la liqueur et on calcine le résidu, puis on le redissout et on fait cristalliser le sel.

741. **Propriétés.** — Le bromure de potassium est un corps blanc, solide, cristallisant en cube; il est très-soluble dans l'eau et très-peu dans l'alcool. Ce sel noircit à la lumière comme l'iodure.

742. **Usages.** — On s'en sert en médecine, dans la photographie et dans les laboratoires, comme réactif.

FLUORURE DE POTASSIUM (KFl)

Le fluorure de potassium est sans intérêt dans l'état actuel de la science.

CYANURE DE POTASSIUM (KCy = 65,14)

743. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on prépare le cyanure de potassium en faisant fondre dans un creuset de fer un mélange de prussiate de potasse desséché et de carbonate de potasse sec, provenant de la calcination du tartre; on y ajoute toujours du charbon pour empêcher qu'il ne se fasse du cyanate de potasse, et on a soin de boucher le creuset. Après la calcination, on dissout le produit dans l'eau; il se fait un dépôt de carbure de fer, la liqueur séparée abandonne des cristaux de cyanure de potassium.

On pourrait calciner seulement du prussiate de potasse, dissoudre la matière, la filtrer, puis la faire évaporer et cristalliser.

Dans les arts, on prépare le cyanure de potassium en s'appuyant sur cette expérience qu'un courant d'air passant sur un mélange à chaud de charbon et de potasse, détermine la formation du cyanure de potassium. A Newcastle, en Angleterre, on chauffe dans des fours en briques réfractaires, à une haute température, du charbon de bois pulvérisé qu'on a imprégné de carbonate de potasse, et on fait passer dessus un courant d'air chaud, après l'avoir forcé à traverser une masse de coke incandescente, qui lui enlève une partie de son oxygène; l'air, transformé ainsi en oxyde de carbone et en azote, circule à travers le charbon potassé et produit le cyanure de potassium. Il suffit, après la calcination, de dissoudre la matière dans l'eau et de la faire évaporer.

744. **Propriétés du cyanure de potassium.** — Le cyanure de potassium cristallise en cube, comme le chlorure de potassium, avec lequel il est isomorphe. Abandonné à l'air, il répand une odeur légère d'amandes amères, parce que l'humidité et l'acide carbonique de l'air tendent à le décomposer. Il est fusible; mais à la température rouge, il se décompose en laissant dégager de l'azote. Le cyanure de potassium est soluble dans l'eau; mais il est presque insoluble dans l'alcool concentré. Une dissolution de ce sel s'altère à l'air et finit par se transformer en carbonate de potasse. C'est un agent réducteur très-précieux lorsqu'il s'agit de séparer certains métaux. Ainsi, pour convertir de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique, il suffit de faire fondre du cyanure de potassium et d'y ajouter, peu à peu, de l'oxyde de cuivre; au bout de quelque temps, l'oxyde de cuivre est réduit, le métal devient ordinairement incandescent.

Le cyanure de potassium dissout la plupart des oxydes et des cyanures métalliques; c'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie dans la dorure et dans l'argenture galvanique.

745. **Usages du cyanure de potassium.** — Le cyanure de potassium, à l'état brut, est employé dans l'industrie à la préparation du cyanoferrure de potassium, autrement dit du prussiate jaune de potasse. En médecine, il sert quelquefois, quoiqu'il soit très-vénéneux, à la place de l'acide cyanhydrique. En photographie, on en fait usage pour fixer les images négatives sur collodion. Enfin, dans les laboratoires, il constitue un réactif très-important.

SULFOCYANURE DE POTASSIUM ($KCyS^2 = 97,14$)

746. **Préparation.** — Le cyanure de potassium, en se combinant avec le soufre, forme le sulfocyanure de potassium, qu'on prépare de la manière suivante : dans un creuset de terre réfractaire, on chauffe jusqu'à la fusion un mélange de 2 parties de prussiate jaune de potasse et de 1 partie de soufre; on broie ensuite la matière et on la dissout dans l'eau, puis on la filtre. On fait alors bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse pur, pour précipiter le fer qui se trouve à l'état de sulfocyanure de fer; on décante de nouveau la dissolution; si elle est alcaline, on sature la base par un peu d'acide acétique. Cela fait, on évapore de nouveau le liquide et on le fait cristalliser. L'acétate de potasse reste en dissolution dans l'eau mère.

747. **Propriétés du sulfocyanure de potassium.** — Le sulfocyanure de potassium cristallise en prismes très-allongés. C'est un sel déliquescent.

748. **Usages.** — Dans les laboratoires, il est employé comme un des réactifs les plus sensibles pour constater la présence d'un sel de peroxyde de fer. Il colore sa solution en rouge de sang, même lorsqu'elle est très-étendue, tandis qu'il ne produit rien avec les sels de protoxyde de fer. En médecine, on l'emploie quelquefois contre les maladies de la peau.

SULFURES DE POTASSIUM

Le potassium forme avec le soufre une foule de combinaisons, dont les plus remarquables sont : le *monosulfure de potassium* ou *protosulfure de potassium* KS, le *sulfhydrate de monosulfure de potas-*

sium KS,HS, le *bisulfure* KS^2, le *trisulfure* KS^3, le *quadrisulfure* KS^4 et le *pentasulfure de potassium* KS^5.

749. **Préparation du monosulfure de potassium.** — On pourrait obtenir le monosulfure de potassium en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, préparé en A, sur du sulfate de potasse chauffé au rouge dans un tube BC. (fig. 151) En D, on

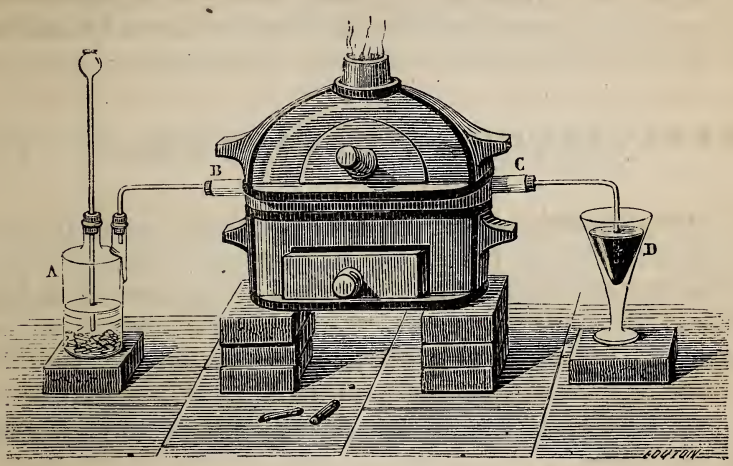

Fig. 151.

met une dissolution d'acétate de plomb, qui noircit au contact de l'hydrogène sulfuré.

On peut aussi calciner du sulfate de potasse avec du charbon.

Dans les laboratoires, on prépare ordinairement le monosulfure de potassium de la manière suivante : on fait une dissolution de potasse que l'on partage en deux parties égales; puis on fait arriver dans l'une d'elles un courant d'acide sulfhydrique pendant un certain temps ; on obtient ainsi du sulfhydrate de sulfure de potassium ; on mêle ensuite les deux dissolutions ; on a ainsi du monosulfure de potassium. Si l'on veut avoir ce sel en cristaux, on fait évaporer la liqueur à l'abri du contact de l'air. Les cristaux de monosulfure de potassium ont la saveur et l'odeur d'œufs pourris. On constate la pureté de ce corps en versant un peu d'acide dans sa dissolution ; s'il est pur, la dissolution ne donne qu'un trouble léger. Quand on abandonne le monosulfure de potassium à l'air, il prend une couleur jaune ; en même temps, il se produit un mélange de carbonate de potasse et d'un polysulfure alcalin coloré. Si le polysulfure absorbe de l'oxygène, il se change en hyposulfite. Ces réactions démontrent combien il est difficile de

conserver une dissolution de monosulfure de potassium. Quelquefois, pour que le monosulfure de potassium reste plus longtemps incolore et pur, on met sa dissolution en contact avec un peu de cuivre métallique ou de mercure.

750. **Usages du monosulfure de potassium.** — Le monosulfure de potassium est employé particulièrement dans les laboratoires comme réactif, parce qu'il donne des précipités diversement colorés avec la plupart des dissolutions métalliques. En médecine, il sert dans le traitement des maladies cutanées.

PENTASULFURE DE POTASSIUM ($KS^5 = 119,14$)

751. **Préparation.** — On prépare le pentasulfure de potassium, qu'on appelle souvent *foie de soufre*, de plusieurs manières : 1° on peut l'obtenir en fondant dans un creuset un mélange de carbonate de potasse, de soufre en excès et de charbon pilé ; 2° on le fait en chauffant au rouge sombre un mélange de monosulfure de potassium et de soufre en excès ; 3° enfin on a le pentasulfure de potassium en faisant bouillir une dissolution de potasse avec du soufre en excès.

752. **Propriétés du pentasulfure.** — Le pentasulfure de potassium s'altère vite à l'air. Comme les autres sulfures alcalins, quand on le mêle avec de l'eau, il engendre un hyposulfite, qui se convertit en sulfite à une température élevée.

753. **Usages du pentasulfure de potassium ou foie de soufre.** — Le *foie de soufre* est surtout employé en médecine pour préparer les bains de Baréges artificiels. On en fait aussi usage contre les maladies cutanées et les scrofules. C'est à tort qu'on a écrit qu'il était un contre-poison des sels de plomb, de cuivre et d'arsenic.

754. **Pyrophore de Gay-Lussac.** — Quand on calcine du sulfate de potasse avec du charbon pilé dans une cornue de grès, on obtient un produit noir, qui a la propriété de s'enflammer lorsqu'on le répand au contact de l'air. Cette matière est appelée *pyrophore de Gay-Lussac*, du nom de son inventeur et à cause de sa propriété. Voici comment on le prépare : on calcine dans une cornue de terre un mélange de 27 parties de sulfate de potasse et de 15 parties de noir de fumée ou de charbon pilé. Pour le succès de l'opération, après avoir introduit la matière dans la cornue, on y adapte un tube très-long qu'on fait plonger dans le mercure. On chauffe graduellement la cornue ; il se forme du sulfure de potassium, qui reste mélangé avec le charbon, et il se dégage de

l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Lorsque les gaz ne sortent plus, le mercure monte un peu dans le tube ; on arrête alors l'opération et on bouche immédiatement la cornue pendant qu'elle est encore très-chaude. Dès que le refroidissement est suffisant, on peut faire sortir par secousses le sulfure qui reste dans la cornue avec le charbon. La matière prend feu au contact de l'air. Cette combustibilité est due à la température élevée que produisent le sulfure de potassium en s'oxydant et la potasse anhydre en s'hydratant à l'air.

CARBONATES DE POTASSE

La potasse forme avec l'acide carbonique trois combinaisons : le *carbonate neutre de potasse* KO,CO^2, le *sesquicarbonate de potasse* $(KO)^2,3CO^2$ et le *bicarbonate de potasse* $KO,2CO^2$. Le sesquicarbonate est sans usage.

CARBONATE NEUTRE DE POTASSE ($KO,CO^2=69,14$)

755. **Historique.** — Le carbonate neutre de potasse est connu dans le commerce sous le nom de *potasse*. Autrefois on lui donnait les noms d'*alcali végétal*, de *sel de tartre*, d'*alcali dulcifié*.

756. **Préparation du carbonate de potasse.** — On retire le carbonate de potasse : 1° des cendres provenant de l'incinération des bois et des végétaux dans les lieux où ils sont très-abondants ; 2° des résidus de la fabrication du sucre de betterave ; 3° des eaux mères des salines.

1° *Cendres de bois.* Quand on brûle du bois, des végétaux, on obtient des cendres d'une couleur tantôt grisâtre et tantôt d'un brun-jaunâtre, à cause du charbon libre qui s'y trouve. Ces cendres sont formées d'une partie soluble dans l'eau, renfermant le carbonate de potasse, et d'une partie insoluble. La partie soluble rend l'eau alcaline, elle bleuit le papier rouge de tournesol et verdit le sirop de violette. De plus, elle fait effervescence lorqu'on verse dessus un peu d'acide chlorhydrique, parce qu'elle laisse dégager de l'acide carbonique. Mais indépendamment du carbonate de potasse, la partie soluble contient du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, du silicate de potasse et des sels de soude. La partie insoluble renferme de la silice, de l'oxyde de fer, du phosphate de chaux, du carbonate de chaux, du charbon et une

foule d'autres matières, selon les localités. Lorsqu'on met des cendres de bois dans de l'eau, une partie se dissout et constitue la lessive des blanchisseurs, l'autre partie reste insoluble. Dans les pays où le bois est en abondance, comme dans les forêts vierges, en Amérique, en Russie et en Hongrie, on brûle des arbres, des branches, des broussailles dans des fosses à l'abri de l'agitation de l'air, afin de perdre le moins possible de cendres, puis on lessive ces cendres dans des tonneaux, en employant le moins d'eau possible et en faisant passer successivement les mêmes lessives les unes sur les autres, afin de charger l'eau de toute la potasse. Les lessives sont ensuite évaporées dans des chaudières de tôle, et le résidu, appelé *salin*, est granulé dans des fours à réverbère, puis expédié dans des tonneaux. La plus recherchée des potasses du commerce préparée par ce procédé, est celle qui vient d'Amérique. La potasse de Dantzick est également très-estimée. La potasse qu'on retire des bois a souvent une couleur rougeâtre due à l'oxyde de fer qu'elle contient; quelquefois elle a une couleur verdâtre que lui communique un peu de manganèse qui se trouve dans certains bois.

2° *Potasse des résidus de betteraves.* Depuis un certain nombre d'années, on livre au commerce plus de quatre millions de kilogrammes de potasse provenant des résidus des sucres de betteraves. Quand on prépare le sucre, on obtient toujours de la mélasse qu'on utilise pour la fabrication de l'alcool et de la potasse. Pour cela, on fait fermenter cette mélasse en y ajoutant de l'eau et de l'acide sulfurique ou de la levûre de bière, et on distille le mélange. Le résidu de la distillation renferme tous les sels puisés dans le sol par la plante; on le fait évaporer dans des chaudières jusqu'à l'état sirupeux, puis on le verse dans des fours à réverbère où il se dessèche. On a ainsi une potasse brute appelée *vinasse*, renfermant 50 pour cent de carbonate de potasse et contenant en outre du chlorure de potassium, du chlorure de sodium et environ 18 pour cent de carbonate de soude.

On purifie la potasse brute des betteraves en faisant une lessive; les sels insolubles se déposent et les carbonates de potasse et de soude restent en dissolution; ou bien on fait tout dissoudre et on évapore la liqueur jusqu'à 40° à l'aréomètre; le sulfate de potasse cristallise d'abord, puis le chlorure de potassium : on reprend la liqueur que l'on concentre; on a ainsi un sel double de carbonate de potasse et de soude contenant 12 équivalents d'eau. Ce sel double dissous est évaporé; pendant l'ébullition, le carbonate de soude se dépose; on obtient une eau mère qui renferme le carbonate de potasse. On évapore alors l'eau mère et on calcine

le résidu, qui est vendu ensuite sous le nom de *potasse indigène.*

Purifiée, cette potasse est recherchée pour la fabrication du cristal. Cependant on ne peut pas encore la regarder comme un produit pur, car elle contient de 3 à 5 pour cent de carbonate de soude.

3° *Potasse des eaux mères des salines.* La potasse des eaux mères des salines se prépare avec le chlorure de potassium, comme il sera dit au traitement des eaux mères du sel marin.

4° *Carbonate de potasse par le procédé Leblanc.* On fait actuellement le carbonate de potasse par le procédé qu'a indiqué Leblanc pour la fabrication de la soude artificielle.

On décompose par la chaleur un mélange de sulfate de potasse, de charbon et de craie. Les opérations sont les mêmes que celles qui servent à la préparation de la soude artificielle.

Par ce procédé, à cause de la volatilisation de la potasse et de la soude, on perd de 10 à 12 pour cent de soude et de 14 à 15 pour cent de potasse, parce que la potasse est plus volatile que la soude.

5° *Carbonate de potasse par le procédé des laboratoires.* On prépare dans les laboratoires un carbonate de potasse plus pur, en calcinant dans un creuset de fer de la crème de tartre ou du tartre brut provenant des tonneaux de vin. On l'obtient également en calcinant un mélange de bitartrate de potasse et d'azotate de potasse. Voici comment se fait l'opération : on chauffe dans un creuset de fer, à une haute température, un mélange de 1 partie de bitartrate de potasse et de 2 parties d'azotate de potasse; on a un résidu blanc appelé *flux blanc.* On fait rougir le vase de fonte; l'acide azotique, en se décomposant, brûle la matière organique.

Lorsqu'on a mêlé 2 parties de bitartrate et 1 partie d'azotate de potasse, on a un résidu noir appelé *flux noir*, qui n'est rien autre chose qu'un mélange de carbonate de potasse et de charbon. Ces flux blanc et noir sont employés dans l'analyse chimique. Pour en retirer le carbonate de potasse, on les dissout dans l'eau et on fait évaporer la solution. De cette manière, on produit du carbonate de potasse pur, si toutefois la calcination a été suffisante et si les proportions ont été bien observées. L'expérience démontre que le carbonate de potasse ainsi préparé contient souvent quelque trace de cyanure de potassium, parce que l'on emploie presque toujours un excès de bitartrate de potasse.

BICARBONATE DE POTASSE ($KO,CO^2,HO,CO^2=100,14$)

757. **Préparation.** — On obtient le bicarbonate de potasse en préparant une dissolution concentrée de carbonate de potasse et

en y faisant passer un courant d'acide carbonique en excès. Comme le bicarbonate est moins soluble que les autres sels de potasse, il se dépose sous forme de cristaux. Ce qui indique que le bicarbonate de potasse est pur, c'est qu'il ne précipite pas les solutions contenant des sels de magnésie.

758. **Usages des carbonates de potasse.** — Le carbonate de potasse sert dans les arts pour le blanchiment du linge, pour la fabrication du savon mou, du verre, du cristal, du salpêtre, de l'alun, du chlorate de potasse, du prussiate jaune de potasse, de la potasse caustique. On en fait aussi usage pour chamoiser les peaux, pour préparer les cordes harmoniques, dégraisser les peaux de baudruche, etc. Dans les laboratoires, le carbonate de potasse sert à saturer les acides, à rendre les sels solubles. Souvent, dans les analyses, on a recours au flux blanc et au flux noir comme fondants.

On emploie quelquefois le bicarbonate de potasse pur, lorsqu'il a été calciné avec précaution ; ce sel peut être regardé comme plus pur que le carbonate de potasse ordinaire. En médecine, on fait quelquefois usage de carbonate neutre de potasse à l'intérieur, comme lithotritique, diurétique et antirachitique, et à l'extérieur, dans les bains, comme résolutif.

SULFATES DE POTASSE

L'acide sulfurique forme avec la potasse deux composés : le sulfate neutre de potasse et le bisulfate.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE ($KO.SO^3=87,14$)

759. **Préparation.** — On pourrait préparer le sulfate neutre de potasse en traitant le carbonate de potasse par l'acide sulfurique. Autrefois on obtenait ce sel comme résidu du traitement de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique. On faisait bouillir une dissolution de bisulfate de potasse avec du carbonate de potasse pour l'amener à l'état de sulfate neutre de potasse. Aujourd'hui on retire une grande partie du sulfate de potasse des eaux de la mer et des sels de varech.

760. **Propriétés du sulfate de potasse.** — Le sulfate de potasse est un sel blanc anhydre, qui cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides héxaèdres. Sa saveur est amère.

Ce sel fond à une température élevée sans se décomposer. C'est à cause de cela qu'on emploie souvent le bisulfate de potasse dans les analyses minérales, pour attaquer, par son acide sulfurique, les corps qui échapperaient à l'analyse; il joue alors le rôle d'acide sulfurique dont le point d'ébullition serait retardé. La solubilité du sulfate de potasse dans l'eau est proportionnelle à la température; ce sel est insoluble dans l'alcool. A 101°, 100 parties d'eau dissolvent 26,3 de sulfate de potasse; à 12°,7, la même quantité d'eau ne dissout plus que 10,5 de ce sel.

761. Usages du sulfate de potasse. — Le sulfate neutre de potasse est employé pour la fabrication de l'alun et du verre; en médecine on s'en sert comme purgatif et apéritif, sous les noms de *sel polichreste de glaser, sel de duobus, arcanum duplicatum, tartarus vitriolatus*, qu'il portait dans l'ancienne nomenclature.

BISULFATE DE POTASSE ($KO(SO^3)^2,HO = 136,14$)

762. Préparation. — Le bisulfate de potasse était autrefois le résidu de la fabrication de l'acide azotique; mais depuis qu'on obtient cet acide en traitant l'azotate de soude par l'acide sulfurique, il est moins abondant. On peut le préparer directement en traitant le sulfate de potasse par l'acide sulfurique.

763. Usages du bisulfate de potasse. — Ce sel n'est guère employé que dans les laboratoires pour l'analyse chimique par le procédé de la voie sèche. Il sert à attaquer certains minéraux qui échapperaient à l'action de l'acide sulfurique. Dans les analyses il joue le rôle d'acide sulfurique dont le point d'ébullition serait très-élevé.

AZOTATE DE POTASSE ($KO,AzO^5 = 101,14$)

764. Historique. — L'azotate de potasse, qu'on connaît sous les noms de *nitre*, de *sel de nitre*, de *salpêtre*, de *nitrate de potasse*, se rencontre dans la nature en assez grande abondance; il se forme dans des conditions qui ne sont pas encore parfaitement connues. Il y a près d'un siècle, Turgot avait proposé un prix en faveur de celui qui indiquerait les conditions de sa formation; mais il n'est pas résulté de notions suffisantes de ce concours. Néanmoins on sait que le nitre se forme à la surface du sol, et qu'il se rencontre dans les pays chauds en petits cristaux. Dans

l'Inde, on trouve le nitre en quantité si considérable qu'il suffit de le ramasser, dans certaines localités, à l'aide de balais. En Amérique, en Egypte et dans beaucoup d'autres pays, il s'en produit plus ou moins; en France, les pierres poreuses se chargent de salpêtre; c'est à cause de cela qu'on le trouve sur les murs. Assez longtemps on s'est contenté de la quantité de salpêtre qui se formait sur les murs en communication avec des caves ou des fosses d'aisances. Dans les plâtras provenant de la partie basse des murs, la quantité de salpêtre pouvait aller jusqu'à 5 pour cent de la totalité des matériaux. Pour en retirer le salpêtre, on arrosait les plâtras et on recueillait les eaux, qui contenaient le salpêtre.

Dans les pays froids, la production de salpêtre est moins grande; on vient en aide à la nature en faisant des nitrières artificielles. En Prusse, en Suède, en Russie, il y a peu d'années encore, on mettait des terres calcaires sur une aire imperméable, on les recouvrait de fumiers, et on les arrosait de temps eu temps. Un toit mettait ces espèces de murs à l'abri des eaux pluviales; on obtenait ainsi artificiellement un mélange de nitrate de potasse, de chaux, de magnésie et d'une foule d'autres sels. La production du salpêtre dépendait de la température; mais depuis l'introduction de l'azotate de soude en Europe, tous ces modes de préparation ont été abandonnés.

765. **Causes de production des azotates naturels.** — Autrefois on disait que la matière animale était nécessaire pour donner de l'azote; plus tard on a écrit que l'ammoniaque était en partie cause de la production des azotates naturels. Ces hypothèses ne sont pas inexactes; en effet, on démontre que l'ammoniaque peut se transformer facilement en acide azotique et, par suite, en azotate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène sur de l'ammoniaque, et qu'on fait réagir dessus l'étincelle électrique, il se produit de l'eau, de l'acide azotique et de l'ammoniaque. Ainsi, en faisant arriver un courant d'ammoniaque sur du bioxyde de manganèse porté à la chaleur rouge, on obtient des vapeurs nitreuses et quelquefois du nitrite d'ammoniaque. Quand on met dans un grand ballon de la tournure de cuivre avec de l'ammoniaque, au bout de peu de temps, si l'on agite le mélange, on voit le cuivre se dissoudre, former une liqueur bleue, et on constate par l'analyse qu'il s'est fait de l'azotite de cuivre ammoniacal. Indépendamment de ces considérations, on peut admettre que l'ammoniaque en présence des matières poreuses et de l'air donne lieu à de l'acide azotique. Enfin des expériences récentes ont montré

que l'oxygène ozoné peut se combiner avec des bases terreuses et former, au contact de l'air, des azotites et des azotates. Si l'ozone joue un rôle dans la production des azotates, ces derniers doivent être plus abondants dans les pays chauds; c'est en effet ce que l'on a constaté. L'influence de l'électricité développée par les orages est là une cause de production de l'ozone et, par suite, des azotates.

766. **Préparation du salpêtre.** — On prépare aujourd'hui l'azotate de potasse en décomposant une dissolution bouillante d'azotate de soude par du chlorure de potassium; une décomposition a lieu, il se fait du chlorure de sodium et de l'azotate de potasse. Les deux sels sont également solubles dans l'eau; mais, comme le chlorure de sodium n'est pas plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, tandis que le chlorure de potassium est plus soluble à chaud qu'à froid, lorsqu'on a une dissolution saturée des deux sels à froid, en évaporant la liqueur à une haute température, on précipite le sel marin le premier; il suffit de faire passer la liqueur, au bout d'un certain temps, dans des cristallisoirs; par le refroidissement, l'azotate de potasse se dépose en cristaux. Ce sel contient encore du chlorure de sodium. Pour le purifier, on arrose le salpêtre brut avec de l'azotate de potasse pur, qui dissout le sel marin et le chlorure de potassium, et qui laisse intact le salpêtre, parce que sa solution est déjà saturée. Par des cristallisations successives, on arrive à ne laisser dans le salpêtre que de 1 à 2 pour cent de sel marin, tandis qu'autrefois, par ce procédé, il restait de 10 à 15 pour cent d'un mélange de chlorures de potassium et de sodium.

767. **Préparation de l'azotate de potasse par l'ancien procédé.** — Autrefois, pour préparer le salpêtre, on mettait dans des tonneaux à double fond les matériaux des anciennes démolitions; après les avoir suffisamment broyés, on les arrosait d'un peu d'eau et on faisait repasser dessus les liqueurs, jusqu'à ce qu'elles marquassent de 12° à 15° à l'aréomètre Baumé. Ces eaux contenaient peu d'azotate de potasse; mais elles renfermaient de l'azotate de chaux, de magnésie, des chlorures, des matières organiques, etc. On les chauffait ensuite avec du carbonate de potasse dans des chaudières de cuivre jusqu'à évaporation, pour transformer tous les azotates en azotate de potasse. On enlevait pendant l'ébullition la partie insoluble, composée de carbonates de chaux, de magnésie, etc., à mesure qu'elle se produisait; on obtenait ainsi une dissolution de potasse, qu'on faisait cristalliser à froid.

768. **Propriétés de l'azotate de potasse.** — L'azotate de

potasse cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides. Il a une saveur particulière et possède l'amertume des sels de potasse. C'est un sel anhydre, c'est-à-dire ne possédant pas d'eau de cristallisation. Il fond, vers 350°, en un liquide fluide qui se prend promptement en masse. Dans quelques pays, on se sert de l'azotate de potasse fondu pour faire de la poudre ; mais généralement on préfère l'azotate de potasse desséché. L'inconvénient qu'il y a à le fondre, c'est qu'on peut dépasser son point de fusion; alors le sel devient déliquescent, parce qu'il contient de l'azotite de potasse, qui est un sel déliquescent. La poudre faite avec ce dernier ne peut pas se conserver.

Lorsqu'on chauffe trop l'azotate de potasse, il se décompose en azotite de potasse et en oxygène; l'azotite de potasse lui-même, chauffé un peu plus, laisse dégager du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique. On aurait pour résidu de la potasse anhydre, si l'on avait des vases qui pussent la conserver. En effet, tous les vases sont altérés par l'azotite de potasse en fusion. La potasse caustique attaque les vases de porcelaine et les perfore; elle finit par oxyder l'argent; le platine, l'or, le cuivre, sont altérés plus ou moins sous l'influence du nitre contenant des chlorures. L'azotate de potasse est soluble dans l'eau froide; mais il l'est beaucoup plus dans l'eau chaude; il est insoluble dans l'alcool. A 0°, 100 parties d'eau dissolvent 13,3 d'azotate de potasse; à 18°, elles en dissolvent 29 parties; à 45°, 74,6; à 97°, 236; et à 116°, 335 parties. Lorsqu'on verse une dissolution de nitre chauffée à la température de l'ébullition dans un vase, à l'instant le sel se prend en masse. Une dissolution de nitre abandonnée à elle-même laisse déposer des cristaux aiguillés. Cette cristallisation si commode rend la purification du nitre très-facile. Quand on jette sur des charbons ardents un peu de nitre, il fuse en activant la combustion, et donne lieu à un dégagement d'acide carbonique. L'azotate de potasse est un agent oxydant contenant 48 pour cent d'oxygène.

769. **Usages de l'azotate de potasse.** — L'azotate de potasse sert principalement pour la fabrication de la poudre et des pièces d'artifice. Autrefois on le faisait entrer dans la préparation de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique; mais depuis que l'on a à bas prix l'azotate de soude, le salpêtre n'a plus servi à cet usage. On en consomme aussi dans la préparation du bichromate de potasse. Dans les laboratoires comme dans les arts, il est employé comme agent oxydant; en médecine, on s'en sert à petite dose comme diurétique, et à haute dose, pour diminuer la plasticité du sang et en ralentir la circulation. On en fait usage contre les

rhumatismes articulaires aigus. L'azotate de potasse est un fondant, un antiscorbutique et un contre-stimulant. Pris à haute dose, c'est un véritable poison. Les charcutiers emploient ce sel à petite dose pour donner aux salaisons la couleur rougeâtre que le sel ordinaire ne donne pas.

POUDRES

770. Composition de la poudre. — La poudre est un mélange d'azotate de potasse desséché, de soufre et de charbon pilé, dans des proportions qui varient selon les poudres. On distingue trois sortes de poudres principales : la *poudre de guerre*, la *poudre de chasse* et la *poudre de mine*.

En France, la *poudre de guerre* est formée de 75 de nitre, 12,50 de charbon et 12,50 de soufre; la *poudre de chasse* contient 78 de nitre, 12 de charbon et 10 de soufre; la *poudre de mine* se compose de 62 de nitre, 18 de charbon et 20 de soufre.

771. Préparation de la poudre. — Pour fabriquer la poudre, on triture les matières isolément, puis on en fait une pâte que l'on granule. La trituration s'effectue à l'aide de pilons de bois munis de tête en bronze. Lorsque le mélange est fait, on met la matière en gâteau, puis on la divise en petites masses; on passe ensuite la poudre dans des tamis de diverses grosseurs et on l'introduit dans des barils auxquels on communique un mouvement de rotation, à l'effet de donner aux grains une forme ronde et un lustre.

772. Propriétés de la poudre. — La poudre a la propriété de s'enflammer facilement sous l'influence de la chaleur, et de développer instantanément un volume considérable de gaz, qui, en se dégageant, entraînent avec eux le projectile. Les produits qui résultent de la combustion sont du sulfure de potassium, de l'azote et de l'acide carbonique :

$$KO,AzO^5+S+3C=KS+Az+3CO^2.$$

Pendant la combustion, le sulfure de potassium qui se forme jaunit d'abord, puis se transforme en hyposulfite de potasse. La poudre de mine donne lieu à une foule de gaz, parce que l'on diminue la quantité de salpêtre et qu'on augmente la proportion de soufre. Elle ne pourrait convenir pour les armes, parce qu'elle les altérerait facilement en produisant du sulfure de fer.

La composition adoptée pour la poudre n'a pas varié depuis sa

découverte ; elle est presque identique à celle qu'on obtient quand on fait usage des quantités équivalentes.

On pourrait produire différentes espèces de poudre en brûlant soit un mélange de salpêtre et de charbon en poudre, soit un mélange de salpêtre et de soufre, soit enfin en enflammant un mélange de nitre et d'antimoine, ou de nitre et d'oxyde de zinc ; mais toutes ces poudres, qui développent des gaz, ont la propriété de déflagrer trop rapidement et d'engendrer des gaz en trop grande quantité. Un mélange de 3 parties d'azotate de potasse, de 2 parties de carbonate de potasse et de 1 partie de soufre, produit une poudre qui détone à une température peu élevée.

CHLORATE DE POTASSE ($KO,ClO^5=122,64$)

773. **Historique.** — Le chlorate de potasse était appelé dans l'ancienne nomenclature *oxymuriate de potasse* et *muriate oxygéné de potasse.*

774. **Préparation.** — Autrefois on obtenait le chlorate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse ou d'hydrate de potasse marquant 35° à l'aréomètre Baumé. Il se formait du chlorure de potassium et du chlorate de potasse ; mais comme le chlorate de potasse est moins soluble que le chlorure de potassium, il se déposait sous forme de cristaux pendant l'opération. Par ce procédé, on avait peu de chlorate de potasse et on perdait les $\frac{5}{6}$ de la potasse :

$$6KO+6Cl=5KCl+KO,ClO^5.$$

Aujourd'hui on fabrique plus économiquement le chlorate de potasse par le procédé suivant : dans une chaudière de plomb ou mieux de fer doublé de plomb à l'intérieur, on introduit un lait de chaux qu'on porte à la température de 60° environ, puis on y fait arriver un courant de chlore ; il se fait de l'hypochlorite de chaux ; on met alors dans la liqueur du chlorure de potassium, qui est aujourd'hui à bas prix ; une décomposition se produit, il se forme du chlorure de calcium et du chlorate de chaux, lequel à son tour transforme la potasse en chlorate de potasse. Le mélange est ensuite évaporé convenablement dans une bassine de plomb, puis on soutire la liqueur dans un bassin plat. Par le refroidissement, le chlorate de potasse cristallise, tandis que le chlorure de calcium et le chlorure de potassium, qui constituent les eaux mères, ne cristallisent pas.

On épure le chlorate de potasse en le dissolvant à chaud dans de l'eau, en filtrant la liqueur et en faisant cristalliser le sel dans des terrines.

775. **Propriétés du chlorate de potasse.** — Le chlorate de potasse ressemble à l'azotate de potasse par ses propriétés. Ainsi il présente une solubilité qui croît avec la température. A 0°, 100 parties d'eau dissolvent 3 parties de chlorate de potasse; à 100°, elles en dissolvent 60 parties. Il est insoluble dans l'alcool. C'est un des oxydants les plus énergiques et des plus commodes. Une petite portion de ce sel jetée sur des charbons ardents en active la combustion. Mêlé avec du soufre, il forme une poudre qui détone sous le marteau; la moindre trace suffit pour produire la détonation. C'est à cause de cette propriété qu'on a essayé d'introduire dans la poudre un peu de chlorate de potasse, qui donne plus de portée aux projectiles; mais la poudre ainsi modifiée brise plus facilement les armes et présente de grands dangers.

Le chlorate de potasse mêlé à des matières organiques comme du benjoin, de la poudre de lycopode, de l'alcool, produit une combustion plus énergique et plus prompte que si on le fait brûler seul. Quelques gouttes d'acide sulfurique suffisent pour enflammer un pareil mélange. Quand on verse cet acide sans précaution sur le chlorate de potasse, une véritable explosion peut avoir lieu. Par erreur, on a quelquefois confondu l'azotate de potasse avec le chlorate, lorsqu'il s'agit de traiter l'azotate de potasse par l'acide sulfurique pour en extraire l'acide azotique; il en est résulté des accidents graves, contre lesquels on ne peut trop se mettre en garde.

Le chlorate de potasse fond à 400°; à une température plus élevée, il se transforme en oxygène et en perchlorate de potasse; si la température continue à augmenter, le perchlorate se décompose à son tour en oxygène et en chlorure de potassium :

$$2(KO,ClO^5)=KCl+KO,ClO^7+4O,$$
$$\text{et } KO,ClO^7=KCl+8O.$$

776. **Usages du chlorate de potasse.** — Le chlorate de potasse est employé comme oxydant énergique. Dans les arts, on le fait entrer dans la préparation des capsules fulminantes, qui sont formées ordinairement d'un mélange de chlorate de potasse, de fulminate de mercure, d'azotate de potasse, de soufre, de verre pilé et de gélatine ou de gomme. Dans la teinture et dans l'impression, on fait aujourd'hui usage du chlorate de potasse pour oxyder certaines couleurs. Dans les laboratoires, il sert à la

préparation de l'oxygène. En médecine, on l'emploie dans le traitement des stomatites. On l'a proposé pour suppléer l'oxygène dans le scorbut, les affections de foie et dans la gangrène de la bouche. Autrefois il servait à la préparation des *allumettes dites allemandes*. On mettait aux extrémités des allumettes une pâte formée de phosphore, de chlorate de potasse, de gomme, de verre pilé et d'un peu de bleu de Prusse ou de minium. Le moindre frottement les enflammait; mais la petite déflagration qui se produit lors de l'inflammation les a fait exclure du commerce. On avait aussi imaginé un genre de briquet phosphorique qui reposait sur la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse. On avait des allumettes dont les extrémités étaient imprégnées d'une dissolution de gomme contenant du chlorate de potasse et du benjoin; il suffisait de tremper ces allumettes dans une petite bouteille renfermant de l'amiante imbibé d'acide sulfurique pour les enflammer. Dans l'analyse chimique, on fait usage du chlorate de potasse; mais il faut avoir soin de fondre dans une capsule de platine le chlorate de potasse du commerce pour lui enlever l'eau qu'il peut contenir avant de s'en servir.

HYPOCHLORITE DE POTASSE ($KO,ClO = 90,64$) OU EAU DE JAVELLE

777. Historique. — L'hypochlorite de potasse a été appelé *eau de Javelle* parce que c'est à Javelle, près Paris, qu'on a découvert, en préparant le chlorate de potasse, que l'eau mère qui en provenait avait la propriété de décolorer les matières organiques et d'enlever les taches.

778. Préparation de l'hypochlorite de potasse. — On peut obtenir l'hypochlorite de potasse en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution de potasse suffisamment concentrée pour que le chlore ne la sature pas complétement; mais, en employant cette méthode, on produit du chlorure de potassium en même temps que l'on fait de l'hypochlorite de potasse. Actuellement on prépare l'hypochlorite de potasse en décomposant l'hypochlorite de chaux par le carbonate de potasse (1).

779. Propriétés. — L'hypochlorite de potasse est un sel peu stable; c'est à cause de cela qu'il est toujours en dissolution. Il possède une odeur de chlore très-prononcée. Sa propriété prin-

(1) Voir hypochlorite de chaux.

cipale consiste à décolorer les matières organiques en les décomposant pour s'emparer de l'hydrogène de l'eau ou de celui de la substance.

780. **Usages.** — L'eau de Javelle est employée pour blanchir et pour désinfecter. Ses applications seront indiquées à la préparation de l'hypochlorite de chaux.

SODIUM (Na = 23)

781. **Historique.** — Le sodium a été découvert par H. Davy. Son histoire est identiquement la même que celle du potassium. Ses procédés de préparation, perfectionnés par M. H. Sainte-Claire Deville, sont les mêmes. Seulement, au lieu de traiter le carbonate de soude seul par le charbon, on fait un mélange de carbonate de soude, de houille et de craie ; la craie n'entre dans la préparation que pour empêcher la fusion du sodium de se faire d'une manière trop rapide. L'appareil qu'on emploie est le même que celui qui sert pour la préparation du potassium.

On purifie le sodium en le faisant fondre sous une couche d'huile de schiste, et on le coule dans une lingotière comme du plomb. Quand le sodium est en gros morceau, on peut le conserver dans un flacon bien bouché, sans huile de schiste. Actuellement on l'expédie dans des boîtes en fer-blanc bien soudées, analogues aux boîtes de conserves.

782. **Propriétés du sodium.** — Les propriétés du sodium se rapprochent beaucoup de celles du potassium. C'est un métal blanc, comparable à l'argent; il est mou comme de la cire; sa densité est 0,962; il fond vers 90°. Lorsqu'on l'expose à l'air, il s'oxyde à la surface; mais si l'air est humide, il se transforme très-rapidement en carbonate de soude. Ce qui distingue le sodium du potassium, c'est que, ces deux métaux étant changés en carbonate au contact de l'air, le carbonate de soude est efflorescent, tandis que le carbonate de potasse est déliquescent. Ce caractère permet de distinguer les deux métaux. Quand on chauffe du sodium, il fond d'abord, puis finit par s'enflammer en produisant une flamme jaune. Le sodium décompose l'eau, comme le potassium, en s'emparant de l'oxygène. Ainsi, lorsqu'on jette sur l'eau un morceau de sodium, il se fait un dégagement d'hydrogène, qui, enflammé, brûle avec une flamme jaune : à cause de la présence du sodium, l'eau devient alcaline et bleuit le papier de tournesol. Il y a cette différence entre le potassium et le sodium, que le premier enflamme l'hydrogène, tandis que le second ne l'en-

flamme pas. Cette différence vient de ce que la chaleur développée n'est pas suffisante. Quand on jette du sodium sur de l'eau rendue visqueuse par un peu de gomme, la décomposition de l'eau se fait avec inflammation de l'hydrogène. On doit redouter les explosions du sodium comme celles du potassium, quand on en jette des morceaux sur l'eau. C'est pour éviter les accidents qu'il faut toujours essuyer le sodium avec du papier joseph et se mettre à l'écart pendant sa combustion, ou recouvrir avec une lame de verre le vase dans lequel il brûle.

783. **Usages du sodium.** — Le sodium, qui était autrefois une curiosité de laboratoire, sert aujourd'hui dans l'industrie à la préparation de l'aluminium et du magnésium. On fait avec lui des amalgames qui sont employés dans certaines analyses chimiques.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le sodium forme avec l'oxygène un *protoxyde de sodium* NaO et un *peroxyde de sodium* NaO^3. Ce dernier n'a aucun usage.

PROTOXYDE DE SODIUM ou SOUDE CAUSTIQUE ($NaO = 31$)

784. **Préparation.** — Les préparations, les propriétés et les usages de la *soude caustique*, de la *soude à l'alcool*, sont identiquement les mêmes que ceux de la potasse à la chaux et de la potasse à l'alcool.

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC LE SOUFRE

Le sodium forme avec le soufre, comme le potassium, cinq composés, savoir : le *monosulfure de sodium* NaS, le *bisulfure* NaS^2, le *trisulfure* NaS^3, le *quadrisulfure* NaS^4, le *pentasulfure* NaS^5.

De tous ces composés, le monosulfure de sodium est le plus en usage ; il sert à la fois comme réactif et comme remède.

MONOSULFURE DE SODIUM ($NaS = 39$)

785. **Préparation.** — On prépare le monosulfure de sodium en faisant arriver, jusqu'à saturation complète, un courant

d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de soude caustique marquant 36° à l'aréomètre Baumé; la liqueur finit par se prendre en masse. Pour le succès de l'opération, on fait arriver le gaz par un tube d'un diamètre large, afin d'éviter une obstruction.

786. **Propriétés.** — Ses propriétés sont identiques à celles du monosulfure de potassium.

787. **Usages du monosulfure de sodium.** — Le monosulfure de sodium sert à faire les bains de Baréges; on le préfère au monosulfure de potassium, parce qu'il résiste plus longtemps à l'action de l'air.

CHLORURE DE SODIUM ($NaCl = 58,5$)

788. **Historique.** — Le chlorure de sodium porte dans le commerce le nom de *sel gemme* ou de *sel marin,* selon qu'il a été retiré de la terre ou de la mer. Quoique les mines de sel gemme soient peu nombreuses, cependant on en a toujours exploité. On cite en Pologne les mines de Vieliczka, d'une superficie de 33,000 kilomètres, qui ont donné en un siècle 600 millions de quintaux de sel; en Espagne, on compte les mines de Cardona; en France, il existe à peu près douze mines de sel gemme; les plus renommées sont celles de Dieuze. Indépendamment des amas de sel qu'on trouve dans la nature et de celui qu'on retire de la mer, il existe des sources d'eaux salées qui servent aussi à l'extraction du sel.

789. **Préparation du chlorure de sodium.** — 1° *Sel gemme.* Quand le sel qu'on trouve dans la nature est suffisamment pur, on l'extrait de la mine et on le livre au commerce. Le plus ordinairement, il faut dissoudre le sel brut et en faire évaporer la dissolution, afin d'en séparer les matières solides telles que le sulfate de chaux, l'argile, etc. La solution de sel gemme, débarrassée de l'argile et du sulfate de chaux, renferme encore une foule de sels qu'il est nécessaire d'enlever quand on veut l'avoir parfaitement pur.

Dans certaines variétés de sel gemme, on a constaté un dégagement d'hydrogène presque pur lorsqu'on en fait dissoudre des cristaux, et en même temps on entendait de petites décrépitations lorsque les parois se brisaient.

A Dieuze, le sel gemme se trouve à 140 mètres environ de profondeur; on l'exploite par galerie. On retire des blocs de sel qu'on dissout ensuite dans l'eau. Quelquefois on pratique des trous avec la sonde, on y fait arriver de l'eau qu'on évapore

lorsqu'elle est suffisamment chargée de sel; le plus souvent on pratique dans la mine des cavités qu'on remplit d'eau et qu'on évapore ensuite. Aux environs de Nancy, il existe des bancs très-épais de sel gemme à une profondeur de près de 174 mètres. On les exploite en faisant tomber un filet d'eau sur le même point de la mine, de manière à ronger la couche et à produire des blocs de dimension considérable qu'on enlève et qu'on dissout ensuite.

Les solutions de sel gemme sont évaporées en général dans de grands poêles en fer ou en fonte; il se forme d'abord un dépôt de sulfate de chaux mêlé de sulfate de soude, appelé *schlot,* qu'on enlève avec des râteaux. Lorsque la concentration est suffisante, le sel se dépose à son tour sous forme de cristaux; on le ramène vers les bords de la chaudière, puis on l'entasse sur des plans inclinés où il s'égoutte. L'évaporation faite à l'aide du feu est assez coûteuse.

2° *Sources salées.* En Allemagne, il existe beaucoup de sources d'eaux salées qu'on ne peut pas évaporer immédiatement par la chaleur, parce qu'elles ne sont pas assez riches en sel. Pour obvier à cet inconvénient, lorsqu'on veut les exploiter, on fait arriver l'eau, à l'aide de pompes en bois, dans des rigoles semblables à des gouttières percées de trous. L'eau salée se répand ainsi sur des fagots rangés en forme de parallélipipèdes sous des hangars. L'évaporation se fait de cette manière plus rapidement. Lorsque l'eau a passé quatre ou cinq fois sous ces hangars appelés *bâtiments de graduation,* elle contient de 22 à 27 pour cent de sel; on peut alors l'évaporer dans des chaudières. Les fagots se recouvrent particulièrement de sulfate de chaux et de sulfate de soude. Deux chaudières servent ordinairement à l'évaporation; la chaleur perdue est employée à chauffer une tôle sur laquelle on dépose le sel pour achever sa dessiccation. De là on le fait passer sur un plan incliné, puis dans des armoires où il se dessèche complétement. Il y a des sels de 48 heures d'évaporation et des sels de 96 heures. Ces derniers servent principalement pour saler le poisson.

3° *Sel marin.* En France, la plus grande partie du sel consommé vient de la mer. Il existe dans le midi de la France, comme dans l'ouest, près de la mer, des *marais salants,* appelés *salins,* d'une grandeur de 15 à 25,000 hectares. Ces marais salants sont des espèces de réservoirs dans lesquels on introduit de l'eau de mer à la marée montante. Cette eau, formant une couche de 20 à 25 centimètres d'épaisseur, s'évapore au contact de l'air; de temps en temps on enlève le sel qu'elle laisse déposer, et on le fait égoutter.

Une couche d'argile répandue sur le sol le rend imperméable. Le sel qu'on retire ainsi de la mer a une teinte grisâtre; il est moins pur quand il vient des régions de l'Ouest que lorsqu'il sort du Midi, parce que, dans l'Ouest, les pluies et le froid contrarient beaucoup son évaporation. Dans le Midi, le sel est plus blanc, parce que la cristallisation est plus rapide. Lorsque le sel contient du chlorure de magnésium, qui est hygrométrique, il retient de l'humidité et il est plus amer.

En Russie et dans les pays où le combustible est rare, on procède autrement pour extraire le sel de l'eau de mer. On fait arriver l'eau salée dans de grands réservoirs et on l'abandonne à une température de — 10° à — 15°; l'eau pure se congèle d'abord, on la retire, puis on soumet à l'évaporation dans des chaudières le liquide concentré. Le sel ainsi obtenu n'est pas pur, il contient de 15 à 20 pour cent de sulfate de soude; ce qui paraît exercer une action fâcheuse sur les populations qui en font beaucoup usage.

COMPOSITION DU SEL PROVENANT DE DIFFÉRENTS PAYS

La composition du sel n'est pas la même dans tous les pays; le tableau suivant, dû à M. Péligot, en donne une idée exacte.

	Etang de Berre	Languedoc	Chester	St-Ubes	Bouc	Croisic
	—	—	—	—	—	—
Chlorure de sodium.....	99,12	98,70	98,6	95,19	95,11	87,97
Sulfate de magnésie.....	0,44	1		1,69	1,3	1,58
Chlorure de magnésium.....		0,26			0.23	0,50
Sulfate de chaux.....	0,39	1,00		0,56	0,91	1,65
Matière insoluble.....	0,05	0,04		0,11	0,10	0,80
Eau.....	»	»		2,45	2,35	7,5

790. **Propriétés du chlorure de sodium.** — Le chlorure de sodium cristallise sous forme cubique. Il est incolore à l'état pur. Ses cristaux présentent quelquefois la forme de trémie; il est alors ordinairement dans un état anhydre. Quand on fait cristal-

liser le sel dans l'eau, il contient de l'eau d'interposition ; jeté sur le feu, il décrépite, parce que l'eau interposée entre les lames brise les parois pour entrer en vapeur. Le sel fond au rouge vif, et, pendant sa fusion, on aperçoit des fumées blanches qui sont dues à la volatilisation du sel. C'est à cause de cette volatilité qu'on s'en sert pour vernir les poteries communes.

791. **Usages du chlorure de sodium.** — Le chlorure de sodium est employé dans l'économie domestique pour assaisonner et pour conserver les viandes ; dans les arts, il sert à la préparation du carbonate de soude, de l'acide chlorhydrique, du chlore ; on en fait usage quelquefois pour l'amendement des terres et pour la nourriture du bétail. En teinture, on a essayé de remplacer la crème de tartre par un mélange de sel marin et d'acide chlorhydrique. Dans l'art céramique, on l'emploie, comme nous l'avons dit, pour vernir les poteries communes. En médecine, le sel est employé quelquefois comme un fondant, un antiscrofuleux et un purgatif.

On consomme annuellement en France environ 400 millions de kilogrammes de sel ; les $\frac{9}{10}$ viennent de la mer, et plus de la moitié sert à l'alimentation. Une partie est employée pour les salaisons, l'autre pour la fabrication des produits chimiques, enfin le reste est exporté à l'étranger.

792. **Utilisation des résidus salins.** — Quand on retire le sel de l'eau de mer, on obtient pour résidu des eaux mères qui marquent de 28° à 30° à l'aréomètre Baumé. Ces eaux renferment du chlorure de magnésium, du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, du sulfate de soude, du sulfate de magnésie, etc. Aujourd'hui on tire parti de ces eaux mères pour en extraire, par le procédé de M. Balard, le sulfate de soude, les chlorures de potassium et de magnésium que l'eau de mer renferme.

793. **Procédé de M. Balard.** — Le procédé de M. Balard repose sur cette réaction, que quand on soumet l'eau de mer à une évaporation convenable soit par la chaleur, soit par le froid, selon les conditions de température, on sépare les différents sels qu'elle contient. A l'origine, le procédé ne put être mis convenablement à exécution, parce qu'il fallait recourir à une température assez basse. Or, dans le midi de la France, où l'on devait en faire une industrie, la température était trop élevée pour pouvoir tirer un parti convenable des réactions. M. Balard avait constaté que quand on soumet l'eau mère des marais salants à un froid suffisant, on obtient pendant le jour un léger dépôt de sel marin, et pendant la nuit, par suite du refroidissement, du sulfate de magnésie, qui est moins soluble à froid qu'à chaud. Au reste, ces dépôts

varient selon l'état de concentration du liquide. Voici, d'après M. Balard, comment on procède actuellement à la Camargue (Bouches-du-Rhône). On n'emmagasine plus comme autrefois les eaux mères des salines lorsqu'elles sont parvenues à une densité de 28° Baumé; on les laisse se concentrer sur le sol par l'évaporation. On recueille ainsi trois espèces de dépôts : le premier, formé par les eaux évaporées jusqu'à 32° Baumé, composé exclusivement de sel marin; le deuxième, déposé entre 32° et 35° B., composé par parties égales de sel marin et de sulfate de magnésie dit *sel mixte;* le troisième, produit entre 35° et 37°, dit *sel d'été*, qui contient encore du sulfate de magnésie et du sel marin, mais où toute la potasse est venue se concentrer, partie sous la forme de sulfate double de potasse et de magnésie, partie sous forme de chlorure double de potassium et de magnésium. Le sel mixte est dissous sur place, et la solution, renfermée dans de grands réservoirs, passe directement dans les machines réfrigérantes, où se fait par double décomposition le sulfate de soude. Le sel brut dit *sel d'été* est recueilli et mis en réserve. Dissous, au fur et à mesure des besoins, dans de l'eau douce chauffée de 90° à 100°, il laisse déposer par refroidissement le sulfate double de potasse et de magnésie : $(KO,SO^3+MgO,SO^3)+6HO$.

Mais on ne retire ainsi que la moitié ou un peu plus de la moitié de la potasse contenue dans le sel d'été. L'autre moitié reste dans l'eau mère. En Camargue, ces eaux mères sont introduites dans les machines réfrigérantes analogues à celle de M. Carré, et soumises à un froid de — 15° à — 17°; le sulfate de soude qui s'y trouve se dépose d'abord. On dirige alors les eaux sur des poêles d'évaporation où elles se concentrent et laissent déposer le reste du sel marin qu'elles renferment ; puis, mélangées dans de certaines proportions avec le chlorure de magnésium d'une opération précédente, elles abandonnent toute leur potasse sous forme de chlorure double de potassium et de magnésium. Le chlorure de magnésium étant très-hygrométrique, se dissout facilement dans un peu d'eau et abandonne le chlorure de potassium, qui cristallise.

794. **Proportions des sels contenus.** — Il est facile de se rendre compte de la quantité des différents sels que l'on peut retirer de la mer. En effet, l'eau de mer renferme 25 à 30 grammes de chlorure de sodium par litre; quand on évapore 500 centimètres cubes d'eau de mer, on obtient un résidu de 12 à 15 grammes contenant tous les sels dont il a été fait mention et une trace de matière organique.

Un mètre cube d'eau mère marquant 28° à l'aréomètre, repré-

sente 25 mètres cubes d'eau salée ; avec 75 mètres cubes d'eau mère on peut avoir 40 kilogrammes de sulfate de soude sec, 120 de sel marin qu'on laisse perdre ordinairement, et 10 de chlorure de potassium.

Le sulfate de soude qu'on retire des eaux mères ne contient pas de fer comme le sulfate de soude artificiel ; mais il a l'inconvénient d'être hydraté : il contient 55 pour cent d'eau de cristallisation, ce qui augmente son prix de transport. Il faut le dessécher pour s'en servir.

SULFATE DE SOUDE ($NaO,SO^3+10HO=161$)

795. **Historique.** — Le sulfate de soude, appelé *sel de Glauber*, *sel admirable*, *soude vitriolée*, est le résidu de la préparation de l'acide chlorhydrique.

796. **Préparation.** — On obtient le sulfate de soude en chauffant dans des cylindres de fonte A (fig. 152) un mélange de

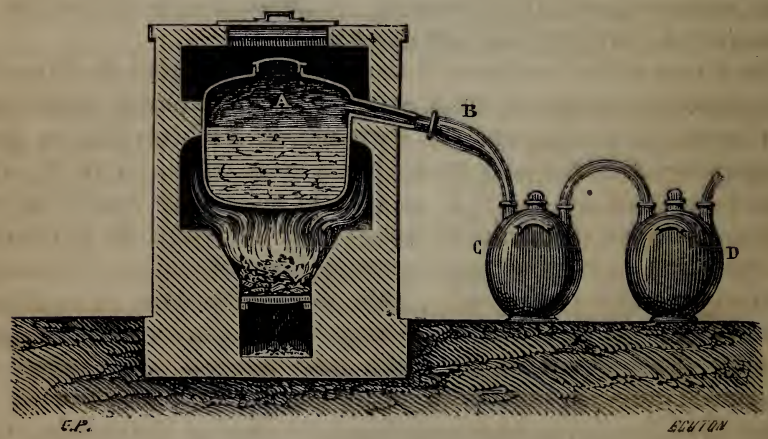

Fig. 152.

chlorure de sodium et d'acide sulfurique marquant 66° à l'aréomètre Baumé. On emploie l'acide concentré, parce qu'il attaque moins la fonte que l'acide ordinaire. Une décomposition a lieu, il se forme du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique qu'on recueille dans des bonbonnes C, D. A Marseille, on a remplacé, dans quelques fabriques, les cylindres de fonte par des fours à réverbère semblables à des fours à boulangers. L'acide chlorhydrique s'échappe alors par de hautes cheminées dans l'atmos-

phère, un tiers au plus est recueilli pour les besoins des arts. Quelquefois on fait circuler cet acide sur des pierres calcaires ou dans des mares de soude, parce qu'il détruit toute végétation.

Réaction. $NaCl+SO^3,HO=NaO,SO^3+HCl$.

797. **Raffinage du sulfate de soude.** — Le sulfate de soude brut est loin d'être pur; il contient souvent un peu de fer. On le raffine en le faisant dissoudre dans de l'eau avec un peu de carbonate de chaux en poudre. La chaux précipite le fer à l'état de peroxyde de fer; on agite le mélange et on l'abandonne à lui-même pendant un certain temps, puis on décante la liqueur et on la fait évaporer. Purifiés de cette manière, les cristaux de sulfate de soude peuvent entrer dans la fabrication des glaces.

798. **Propriétés.** — Le sulfate de soude est blanc; sa saveur est fraîche et amère; ses cristaux sont aiguillés et présentent la forme de prismes à quatre pans terminés par des polyèdres; ils contiennent 10 équivalents d'eau. Exposé à l'air, le sulfate de soude s'effleurit en se déshydratant; soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis il subit la fusion ignée; le résidu est du sulfate de soude anhydre. Ce sel présente une particularité que nous avons déjà remarquée. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée de sulfate de soude, si l'on conserve le liquide dans un flacon, en versant dessus une couche d'huile ou une couche d'essence de térébenthine, ou bien si l'on enferme cette dissolution encore chaude dans un tube soudé à la lampe, la dissolution ne forme pas de cristaux par le refroidissement; mais dès qu'on introduit une baguette dans l'intérieur du liquide ou que l'on casse l'extrémité du tube fermé à la lampe, l'air en mouvement fait prendre le liquide en masse immédiatement.

Le sulfate de soude est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid; il est plus soluble à une température moyenne qu'à une température élevée; il est insoluble dans l'alcool.

799. **Usages du sulfate de soude.** — Le sulfate de soude est employé pour la fabrication de la soude artificielle, des verres à vitre, des verres à bouteille. Il y a quelques années encore, on faisait usage du carbonate de soude dans la verrerie, parce qu'avec le sulfate de soude, on obtenait toujours des verres colorés; mais depuis qu'on sait industriellement raffiner ce sel en le débarrassant du sulfate de fer, on en fait une grande consommation. En médecine, il sert comme purgatif sous le nom de *sel de Glauber;* dans les laboratoires, on fait usage d'un mélange de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique pour produire des froids artificiels.

CARBONATE DE SOUDE ($NaO,CO^2+10HO=143$)

800. **Historique.** — Le carbonate de soude, qu'on appelle dans le commerce *soude, sel de soude, cristaux de soude,* vient de deux sources; tantôt on le retire des cendres de végétaux croissant sur les bords de la mer, et tantôt on le fabrique artificiellement en traitant le sulfate de soude par le charbon et la craie.

Lorsqu'on brûle des plantes marines, on obtient du carbonate de soude mêlé d'une foule de sels. Autrefois l'Espagne fournissait la soude naturelle qu'on désignait sous les noms de *soude de Malaga, soude de Carthagène, soude d'Alicante.* Pour obtenir ces soudes, on incinérait les plantes dans des fosses peu profondes, puis on les recueillait et on les débarrassait des matières insolubles par des lavages. Ces soudes naturelles ne contenaient guère plus de 25 pour cent de soude proprement dite.

En Egypte, en Hongrie, en Prusse, on trouve des lacs qui, par l'évaporation de leurs eaux, donnent du sesquicarbonate de soude, qu'on confond avec le carbonate. Mais tous ces produits naturels ont été abandonnés en partie depuis que Leblanc a fait connaître son procédé.

En 1790, la France ne pouvait plus se procurer de soude dans les pays qui lui en fournissaient habituellement, parce qu'elle était en guerre avec eux; l'Académie des sciences, dans ces circonstances, proposa un prix de 120,000 francs en faveur de celui qui indiquerait un procédé propre à faire remplacer industriellement la soude naturelle par une soude artificielle. Leblanc fit connaître son procédé en 1792; on peut le dire à la gloire de cet illustre savant, on se sert encore aujourd'hui de la recette qu'il a donnée alors, sans y rien changer d'important. Des fabriques de soude s'élevèrent non-seulement en France, mais même en Angleterre et dans les autres parties de l'Europe, d'après les indications fournies par Leblanc. Aujourd'hui il en existe à Chauny, à Dieuze, à Marseille, à Rouen, etc. Quelques-unes ont été fondées spécialement pour fabriquer les sels de soude, d'autres, au contraire, ne subsistent que par suite des besoins d'acide chlorhydrique.

801. **Préparation du carbonate de soude.** — Dans un four à réverbère A, ressemblant un peu par la forme à un four à boulanger (fig. 153), on introduit un mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de houille; le sulfate de soude doit être en poudre grossière, et la houille et le calcaire en petits frag-

ments. Ces matières C,C,C sont versées par des ouvertures B,B,B, pratiquées sur le four. On porte le mélange à une température très-élevée; la masse s'échauffe, une décomposition a lieu, il se forme de l'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue,

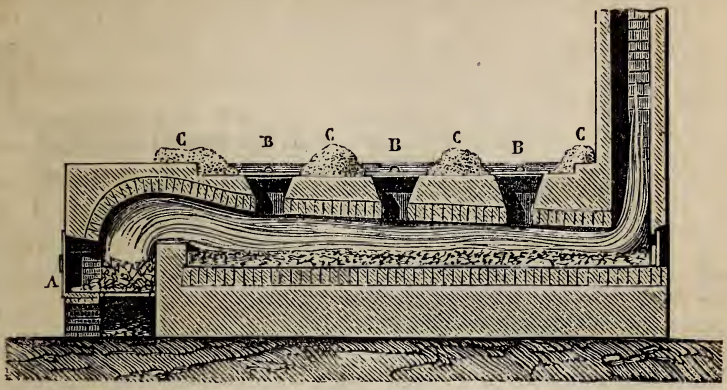

Fig. 153.

et de l'acide carbonique qui s'unit à la soude. On brasse la matière avec un ringard. Lorsque l'opération est terminée, on fait tomber la soude brute dans des caisses, pour être ensuite raffinée. En Angleterre, on ne construit plus des fours de grande dimension, parce qu'il est difficile de les chauffer uniformément.

802. **Théorie.** — Pour produire du carbonate de soude, il faut ajouter du charbon au mélange de sulfate de soude et de craie, autrement il ne se fait pas de décomposition, comme l'a remarqué, le premier, Leblanc. Mais si, pour 1 équivalent de sulfate de soude, on emploie 1 équivalent de carbonate de chaux et 4 équivalents de charbon, par l'action de la chaleur, il se fait du sulfure de sodium, qui, en contact avec le carbonate de chaux, se transforme en sulfure de calcium et en carbonate de soude. On obtient en même temps de l'oxyde de carbone, qui brûle :

$$NaO,SO^3+CaO,CO^2+4C=CaS+NaO,CO^2+4CO.$$

Dans un pain de soude, en effet, on trouve principalement un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium. Ce dernier corps tend à donner une demi-fluidité à la soude. Lorsqu'on met la matière en contact avec l'eau, le carbonate de soude se dissout, et le sulfure de calcium insoluble se dépose; il constitue avec les substances étrangères ce qu'on appelle les *mares de soude.*

803. **Raffinage de la soude.** — Le raffinage de la soude a pour but d'éliminer principalement les matières insolubles telles que le sulfure de calcium, la craie, le charbon, le sable, l'argile, le sel

marin, le sulfate de soude. On concasse les soudes brutes et on les introduit dans des paniers en tôle à claire-voie, BB,DD,FF (fig. 154), que l'on dispose en étage dans des bassins communiquant entre eux. Au commencement de l'opération, on place les deux premiers paniers dans le premier bassin en F,F. Après un sé-

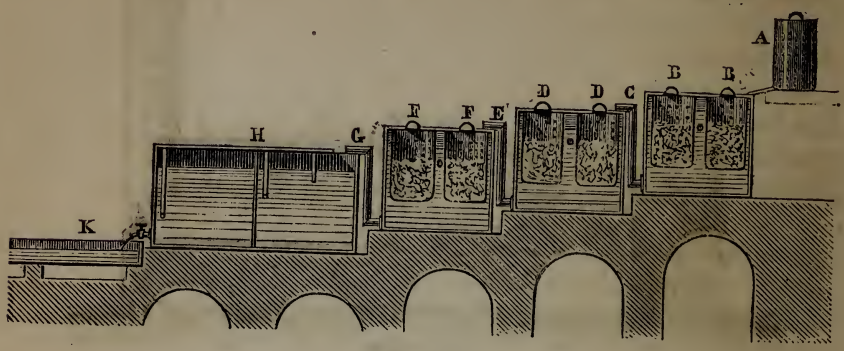

Fig. 154.

jour d'une demi-heure environ, on les porte dans le second compartiment en D,D, et on les remplace en F,F par deux nouveaux paniers pleins de soude brute. On continue cette opération jusqu'à ce que les paniers arrivent vides sur une plate-forme en A. En même temps que l'on introduit les paniers dans les bassins, on fait couler un certain volume d'eau en A, de manière que, les bassins étant toujours remplis, l'excédant du liquide s'écoule par les tubes C,E,G successivement dans chaque vase, et arrive plus concentré à mesure qu'il se rapproche du bassin récepteur H. La solution est ensuite amenée en K dans des chaudières de tôle où elle s'évapore en partie sous l'action de la chaleur perdue provenant des fours à soude. Quand la lessive a subi l'ébullition, elle se précipite à l'état solide; on la fait couler alors sur la tôle d'un four à réverbère, d'où on la retire lorsqu'elle a été calcinée. Cette soude est connue dans le commerce sous le nom de *sel de soude.* Si l'on veut fabriquer une soude plus caustique ou moins carbonatée, on force la dose de charbon fin, à l'effet d'éliminer l'acide carbonique en augmentant la production d'oxyde de carbone.

Pour obtenir des *cristaux de soude,* on redissout la soude et on introduit la solution saturée dans des terrines de fonte. La cristallisation commence lorsque le liquide est devenu froid; elle se fait d'autant mieux que la température est plus basse. En hiver, on réussit beaucoup mieux dans la préparation des cristaux de soude. On fait couler l'eau mère pour en extraire les cristaux. Dans les laboratoires, il suffit de placer dans un vase une disso-

lution saturée de soude ; au bout de vingt-quatre heures on a des cristaux.

804. **Soude caustique.** — La soude brute se vend en partie aux savonniers pour être transformée en soude caustique. On obtient la soude caustique en faisant bouillir dans des marmites de fonte ou de fer une dissolution de soude brute, de sel de soude ou de cristaux de soude, selon les besoins, avec de la chaux éteinte ; il se forme un mélange de soude caustique et de carbonate de chaux insoluble. Depuis quelques années, on introduit en France de la soude caustique plus pure provenant d'Angleterre. Pour faire de la soude caustique, il est essentiel d'employer un sel de soude ne contenant pas de sulfure, parce qu'il peut se décomposer et former du sulfure de sodium ; ce n'est qu'avec le concours du chlorure de sodium qu'on maintient le sulfure à l'état insoluble. En Angleterre, on parvient à détruire les sulfures de la manière suivante : on fait arriver les soudes caustiques en lessive à la partie supérieure d'une tour en coke, en même temps que de la vapeur d'eau ; la lessive passe à travers cette matière qui la divise ; en même temps, les sulfures en contact avec l'oxygène se changent en hyposulfites, qui n'ont plus les propriétés fâcheuses des sulfures. Il suffit alors de faire évaporer la dissolution de soude caustique et d'enlever pendant l'évaporation le sulfate de soude et le chlorure de sodium qui se déposent. On transvase ensuite la matière liquide dans une chaudière pour lui faire subir la fusion ignée, puis on coule le produit sous forme de plaque.

Dans la fabrication de la soude caustique par ce procédé, il se produit toujours du cyanure de potassium et il reste encore des sulfures provenant de la décomposition de l'hyposulfite de soude. On détruit ces composés en ajoutant à la lessive un peu d'azotate de soude qui agit comme corps oxydant. C'est à cause de cela qu'à la surface du bain on aperçoit du charbon, qui provient de la décomposition du cyanure par l'azotate de soude. Il suffit d'écumer la lessive pour enlever la plus grande partie des matières étrangères.

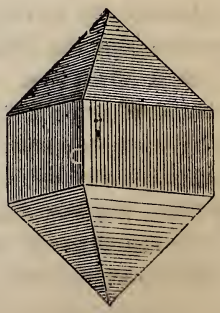

Fig. 155.

805. **Propriétés du carbonate de soude.** — Le carbonate de soude est blanc, sa saveur est caustique ; il est efflorescent comme tous les sels de soude. Il cristallise en prismes rhomboïdaux avec 10 équivalents d'eau (fig. 155). Les cristaux de soude perdent à l'air leur transparence ; ils renferment de 50 à 60 pour cent d'eau.

806. **Usages du carbonate de soude.** — Le carbonate de soude a de nombreux usages. A l'état brut, il sert à faire la soude caustique qu'on appelle la *lessive des savonniers.* Dans la fabrication des verres, des glaces, des bouteilles, on fait entrer la soude, qui donne un verre à meilleur marché ; toutefois les sels de soude ne donnent pas un verre tout à fait incolore, même lorsque la soude a été purifiée. On en fait usage pour la préparation des savons durs, de la potasse factice, qui est de la soude rendue caustique par la chaux, de l'eau seconde des peintres. C'est la base du tartrate de soude, qui est un sel purgatif. On fait encore entrer la soude dans la fabrication des laques et dans les besoins des ménages, pour le blanchiment du linge et des étoffes.

Dans la verrerie, on préfère souvent mélanger la soude avec la potasse à cause du bon marché. Pour la préparation des chlorures désinfectants et décolorants, on se sert indistinctement de la soude ou de la potasse ; mais, pour le blanchiment des toiles, on fait une lessive plus avantageuse en mêlant les deux alcalis. L'eau seconde, formée d'une solution de potasse caustique et de soude caustique marquant de 4° à 5° à l'aréomètre, est employée avec succès par les peintres pour enlever les peintures et la résine. On ajoute quelquefois un petit morceau de potasse ou de soude aux eaux séléniteuses pour les épurer et les rendre propres à la cuisson des légumes. En médecine, le carbonate de soude sert comme anti-acide, comme digestif et comme dissolvant des calculs urinaires.

BICARBONATE DE SOUDE ($NaO,(CO^2)^2,HO = 84$)

807. **Préparation.** — On transforme le carbonate de soude en bicarbonate en faisant arriver de l'acide carbonique sur des cristaux de carbonate de soude sec ou dans une dissolution de soude jusqu'à saturation.

808. **Usages.** — Le bicarbonate de soude est particulièrement employé dans la préparation de l'eau gazeuse dans les ménages. Broyé et mélangé avec de la gomme et du sucre, il constitue les *pastilles de Vichy,* qui servent à saturer l'excès d'acide qui se forme parfois dans l'économie animale et arrête la digestion. C'est un digestif diurétique qu'on utilise aussi pour dissoudre les calculs urinaires.

AZOTATE DE SOUDE ($NaO,AzO^5 = 85$)

809. **Historique.** — L'azotate de soude ou *nitrate de soude,* auquel on avait donné à tort le titre de *nitre cubique,* car ce sel

n'est pas du nitre et n'a pas la forme cubique, joue un grand rôle aujourd'hui dans la préparation de l'acide azotique. On le rencontre au Chili et au Pérou sous forme de bancs. Il en existe au Pérou une superficie de plus de 400 kilomètres. Dans ce moment, la France en consomme déjà plus de 17 millions de kilogrammes.

810. **Préparation de l'azotate de soude.** — On obtient l'azotate de soude en lessivant la terre qui le contient et en évaporant la solution. C'est de cette manière qu'on prépare au Chili et au Pérou le nitrate de soude brut.

811. **Propriétés.** — Le nitrate de soude cristallise sous forme rhomboédrique. Il est encore plus soluble dans l'eau que l'azotate de potasse : 100 parties d'eau dissolvent 30 parties d'azotate de soude. Ce sel, avant d'être purifié, renferme de l'iode à l'état d'iodate et non d'iodure, comme on l'a écrit. A poids égal, il donne plus d'acide azotique que l'azotate de potasse, parce que l'équivalent de la soude est plus faible que celui de la potasse.

812. **Usages de l'azotate de soude.** — L'azotate de soude sert aujourd'hui à la préparation de l'acide azotique. On l'emploie beaucoup actuellement pour transformer le chlorure de potassium en azotate de potasse ou salpêtre. En médecine, on en fait usage comme diurétique et antidysentérique.

PHOSPHATES DE SOUDE

L'acide phosphorique forme avec la soude trois phosphates, parmi lesquels nous remarquerons le *phosphate neutre de soude,* $(NaO)^2,HO,PhO^5+24HO$, employé en médecine.

PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE ($(NaO)^2,HO,PhO^5+24HO=359$)

813. **Préparation.** — On prépare ce sel en traitant une dissolution de carbonate de soude par le biphosphate de chaux ; il se fait un précipité de carbonate de chaux insoluble, et on obtient une dissolution de phosphate neutre de soude ; il suffit alors de filtrer la liqueur et de la faire évaporer.

814. **Propriétés.** — Le phosphate de soude cristallise en prismes rhomboïdaux qui s'effleurissent à l'air. Il a une réaction alcaline et un goût urineux. Ce sel est soluble dans l'eau. Avec l'azotate d'argent, il donne un précipité jaune. Quand on chauffe

du phosphate de soude, on lui fait perdre d'abord 24 équivalents d'eau, et, à une température plus élevée, le phosphate abandonne son dernier équivalent et se transforme en pyrophosphate de soude.

815. **Usages du phosphate de soude.** — Le phosphate neutre de soude est employé en médecine comme laxatif; dans les laboratoires, il sert à préparer le phosphate double de soude et d'ammoniaque; on en fait aussi usage dans l'analyse au chalumeau, parce qu'il donne un verre transparent; enfin, dans l'impression, on le fait entrer, ainsi que le pyrophosphate de soude, pour masquer le fer dans l'opération du *bousage*.

BORATE DE SOUDE ($NaO,(BoO^3)^2+10HO=190,78$)

816. **Historique.** — Le borate de soude, qu'on appelle vulgairement *borax,* a une importance très-grande depuis quelques années, principalement depuis qu'il est employé non-seulement pour faciliter la soudure des plombiers, mais encore pour vernir certaines poteries d'origine anglaise. Autrefois le borax venait d'un petit nombre de lacs de l'Asie et de l'Amérique. On faisait évaporer ces eaux, et on expédiait le sel qui en résultait, à l'état brut, sous le nom de *tinkal.* Aujourd'hui on produit le borax artificiellement en traitant l'acide borique, qui vient de la Toscane, par le carbonate de soude. Actuellement on importe en France par année environ 300,000 kilogrammes d'acide borique pour faire du borax, 200,000 kilogrammes environ proviennent des autres sources.

817. **Préparation du borate de soude.** — Lorsqu'on prépare le borax avec le *tinkal,* on le fait dissoudre dans l'eau bouillante et on le fait cristalliser plusieurs fois, selon les besoins. Mais actuellement on obtient presque tout le borax en traitant l'acide borique brut, tel qu'il vient des lacs de la Toscane, par le carbonate de soude. On dissout, par exemple, dans 2,000 litres d'eau 1,200 kilogrammes de cristaux de soude; on porte le mélange à l'ébullition et on ajoute de l'acide borique jusqu'à saturation, c'est-à-dire tant que la liqueur fait effervescence. La quantité d'acide borique à employer varie selon la pureté des produits. On fait arriver la solution dans un cristallisoir de plomb. Si l'on a soin de décanter l'eau mère lorsqu'elle marque 36° à l'aréomètre, on obtient du borate de soude à 5 équivalents d'eau, tandis que le borax ordinaire en contient 10. Pour l'avoir plus pur, on reprend les cristaux, que l'on fait dissoudre dans une

chaudière et cristalliser de nouveau. On trille ensuite les cristaux, pour avoir toujours le même volume. La cristallisation dure de 25 à 30 jours.

818. **Propriétés du borax.** — Le borax cristallise sous deux formes ; dans le commerce, on ne l'accepte que sous la forme de gros cristaux qui portent un cachet de pureté, parce qu'un sel est d'autant plus pur, en général, qu'il cristallise mieux. Le borax s'obtient à volonté sous la forme prismatique ou sous la forme octaédrique. Pour l'avoir en prismes, on fait cristalliser la solution à une température inférieure à 56°. Dans cet état, le borax contient 10 équivalents d'eau ; le borax octaédrique, au contraire, se forme à une température supérieure à 56°, il ne renferme que 5 équivalents d'eau.

Le borax est un sel à réaction alcaline ; il bleuit le tournesol rouge et verdit le sirop de violette. Il est peu soluble dans l'eau froide : 12 parties d'eau froide dissolvent 1 partie de borax, tandis que 2 parties d'eau chaude en dissolvent autant. Chauffé dans un creuset, le borax subit une fusion aqueuse ; mais si l'on continue à le chauffer, il laisse dégager d'abord son eau de cristallisation, puis entre en fusion. Par le refroidissement, il devient pâteux. Ce sel est d'autant plus liquide qu'il est plus chaud. En plongeant une baguette de verre dans le borax en fusion, on l'étire en fil. Sa masse est transparente et a un aspect vitreux. Le borax jouit de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques et, par suite, de préserver les métaux contre l'oxydation.

819. **Usages du borax.** — On se sert du borax pour faciliter la fusion des métaux et pour produire des colorations caractéristiques avec les oxydes métalliques. Par exemple, quand on fond de l'or avec de l'argent, on ajoute toujours du borax pour en faciliter la fusion. Le borax produit une espèce de vernis à la surface des métaux et dissout les oxydes métalliques. C'est à cause de cela qu'on fait mieux adhérer la soudure au métal lorsque ce dernier a été décapé par le borax. Ordinairement, quand on soude deux morceaux de plomb ou de cuivre, on emploie un alliage de plomb et d'étain avec du borax. Le borate de soude sert pour vernir certaines poteries. On fait fondre, par la chaleur, sur les objets un mélange de phosphate de chaux et de borax. On s'en sert encore pour produire à la surface de la porcelaine des colorations variées avec les oxydes métalliques. Ainsi, lorsqu'on fond du borax avec de l'oxyde de cobalt, on obtient un verre bleu ; si l'on remplace le cobalt par l'oxyde de chrome, on a un verre émeraude ; avec un sel de fer, le verre est jaunâtre, comme avec un sel d'urane ou avec le bichromate de

potasse. Lorsqu'on fond du borax avec un sel de manganèse, le verre est violet; mais si l'on augmente la quantité de sel de manganèse ou si l'on ajoute un sel de fer, le verre devient noir. Avec les sels de bioxyde de cuivre, le borax donne une couleur verte, et, avec les sels de protoxyde de cuivre, il produit la coloration rouge. Avec les sels d'étain, le borax donne un verre opaque qui fait émail. Dans les laboratoires, on emploie le borax pour reconnaître au chalumeau les sels métalliques. Il suffit, en effet, de plonger un fil de platine terminé en boule dans du borax fondu et dans une dissolution d'un sel métallique, pour produire, au feu du chalumeau, une perle colorée qui fait reconnaître le métal. En teinture, dans quelques cas particuliers, on se sert du borax lorsqu'on veut, par exemple, dissoudre un sel sans agir sur lui. Ainsi, quand on veut dissoudre une matière tinctoriale organique qui se modifie sous l'action des alcalis, on ajoute avec succès du borax. On emploie le borate d'ammoniaque pour rendre les étoffes ininflammables. Avec du borate et du bichromate de potasse on produit le *vert Guignet*. En médecine, le borax est regardé comme un fondant, un astringent, un résolutif qu'on emploie en gargarisme contre les aphthes et en pommade contre les dartres.

ALCALIMÉTRIE

820. **Historique.** — L'alcalimétrie a pour but de faire connaître la quantité de potasse ou de soude contenue dans la potasse et la soude du commerce. C'est Descroizilles, célèbre manufacturier, qui est l'inventeur du procédé alcalimétrique. Comme il achetait souvent de la potasse et de la soude contenant beaucoup de matières étrangères, il comprit la nécessité de savoir quelle était la quantité réelle de ces alcalis qu'il achetait. Pour certaines industries, il est indifférent d'avoir un alcali d'une pureté parfaite : ainsi, pour la savonnerie il est même bon que la soude renferme du chlorure de sodium, parce que ce sel rend la saponification plus facile; dans la fabrication du verre, il n'est pas nécessaire non plus d'avoir de la soude parfaitement pure, pourvu qu'elle ne contienne pas de fer; toutefois on a besoin de connaître la quantité de potasse ou de soude réelle qu'on achète. Gay-Lussac perfectionna, quelque temps après, le procédé de Descroizilles et le rendit plus commode. Le principe de sa méthode consiste en ceci : étant donnée une dissolution d'un alcali libre ou combiné à l'acide carbonique, introduire dans cette dis-

solution une quantité d'acide sulfurique capable de saturer l'alcali, et, par là, reconnaître la proportion d'alcali réel.

On sait que 4 gr. 807 de potasse pure saturent exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Cela posé, d'après Gay-Lussac, on prend 10 fois 4 gr. 807 de potasse ou 48 gr. 07 de potasse pure, qu'on mêle avec de l'eau afin d'en faciliter la dissolution; on en ajoute en quantité suffisante pour faire 500 centimètres cubes; on agite le mélange : si la solution est bien faite, on a dissous tout ce qui était soluble dans les 48 gr. 07 de potasse. Avant de doser la dissolution, on la laisse reposer.

On prépare ensuite une dissolution d'acide sulfurique capable de saturer cette quantité de potasse. Pour cela, dans un ballon de la capacité d'un litre on introduit 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté avec de l'eau en quantité suffisante pour faire du tout un litre. C'est ce qui constitue la *liqueur normale*. Cela posé, on met dans le vase A (fig. 156), à l'aide d'une pipette C (fig. 157), 50 centimètres cubes de la dissolution de potasse; on a ainsi la quantité de sels alcalins qui se trouvent dans 4 gr. 8. On remplit la burette B, qui est partagée en 100 divisions, de la dissolution d'acide sulfurique. Cette dissolution renferme 5 grammes d'acide, et chaque division représente un demi-centimètre cube.

Fig. 157

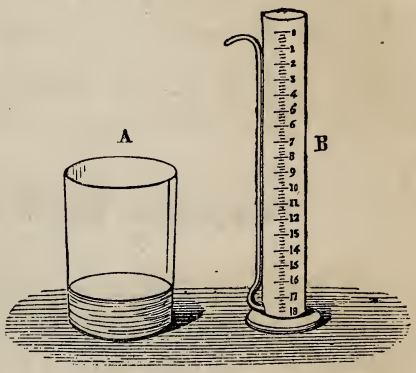

Fig. 156.

Si la potasse était pure, il faudrait employer toute la burette pour saturer la potasse; mais s'il n'y a que la moitié de potasse, il ne faudra que la moitié de cette dissolution d'acide sulfurique. On a soin, avant d'expérimenter, de mettre une goutte ou deux de teinture de tournesol dans la dissolution de potasse. Cela fait, on verse dessus peu à peu la dissolution sulfurique, en agitant le mélange, et on s'arrête dès que la liqueur alcaline devient rougeâtre.

Une cause d'erreur due au tournesol provient de ce qu'il rougit d'abord par l'acide carbonique qui se dégage; on l'évite en plongeant, comme Gay-Lussac, une baguette de verre dans la liqueur et en touchant de temps en temps avec elle un papier bleu de tournesol, jusqu'à ce qu'il rougisse complétement. On cesse alors

de verser l'acide, puis on lit les divisions de la burette B. Si l'on a employé 37 divisions d'acide, c'est que la potasse examinée renfermait 37 pour cent de potasse réelle.

On suivrait une marche identique s'il s'agissait de déterminer la quantité de soude réelle contenue dans une soude du commerce; seulement, au lieu de prendre 48 gr. 07, on dissoudrait 31 gr. 85 de soude dans l'eau et on ajouterait de l'eau jusqu'à ce que toute la dissolution donne un volume de 500 centimètres cubes, comme précédemment. On en mettrait 50 centimètres cubes dans le vase A avec quelques gouttes de tournesol bleu, et on chercherait ce qu'il faudrait de la dissolution d'acide sulfurique pour que la liqueur devînt rouge.

Les soudes d'Alicante contiennent ordinairement de 55 à 60 pour cent d'alcali; les soudes artificielles n'en renferment que de 18 à 35 pour cent. La potasse d'Amérique en contient 60 pour cent, celle de Russie n'en a que de 18 à 35 pour cent.

Ce procédé est bon pour les arts; mais on pourrait par d'autres méthodes plus exactes connaître la quantité réelle d'un alcali contenue dans un sel. Il est possible, à l'aide de certaines méthodes, de dire, à $\frac{3}{100}$ de milligramme près, la quantité de potasse, de soude ou d'ammoniaque contenue dans un alcali.

SULFITE DE SOUDE ($NaO,SO^2=63$)

821. **Préparation.** — On prépare le sulfite de soude en faisant arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de carbonate de soude; on filtre la liqueur et on la fait évaporer.

822. **Usages.** — Le sulfite de soude est un sel qui sert à la préparation de l'hyposulfite de soude; on l'emploie aussi comme agent réducteur.

HYPOSULFITE DE SOUDE ($NaO,S^2O^2+5HO=124$)

823. **Préparation.** — On obtient l'hyposulfite de soude en faisant bouillir une dissolution de sulfite de soude avec de la fleur de soufre; on filtre la liqueur et on la fait évaporer; il se forme des cristaux qui ont la forme de prismes rhomboïdaux.

On prépare encore l'hyposulfite de soude en chauffant, dans une capsule de porcelaine, un mélange de carbonate de soude sec et de fleur de soufre; on agite la matière, puis on la dissout dans l'eau. La liqueur filtrée est ensuite soumise à l'ébullition

avec du soufre; quand elle est incolore, on la filtre de nouveau et on la laisse évaporer et cristalliser. On a proposé de préparer l'hyposulfite de soude avec les *mares de soude* provenant du traitement du sulfate de soude par la craie et le charbon. Jusqu'ici cette matière, composée de sulfure de calcium, de chaux, même d'un peu de sulfate de soude et de charbon, était sans usage. A cet effet, on fait bouillir dans une chaudière de fonte une portion de ces mares en dissolution avec du soufre, puis on fait arriver dans la liqueur un courant d'acide sulfureux; il se fait de l'hyposulfite de chaux qu'on décompose en ajoutant une dissolution de sulfate de soude. Or le sulfate de chaux est peu soluble, tandis que l'hyposulfite de soude est très-soluble dans l'eau. On décante ou on filtre la liqueur et on la fait évaporer et cristalliser.

824. **Essai de l'hyposulfite de soude.** — Dans le commerce, on trouve de l'hyposulfite de soude mélangé de sulfate de soude, qui n'a aucune action sur le chlorure d'argent. On constate la présence du sulfate de soude ou de l'acide sulfurique en ajoutant à une dissolution très-étendue d'hyposulfite de soude un peu de chlorure de baryum; on obtient un précipité insoluble de sulfate de baryte, si le sel contient du sulfate de soude.

825. **Propriétés.** — L'hyposulfite de soude a la propriété de dissoudre les chlorure, bromure et iodure d'argent, qui sont insolubles dans l'eau et impressionnables à la lumière. Ainsi le chlorure d'argent, qui est blanc, soumis au contact de la lumière, devient noir; il est insoluble dans les acides et soluble dans l'hyposulfite de soude et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on fait des épreuves photographiques, on est obligé d'enlever l'excès de chlorure d'argent par l'hyposulfite de soude. Les hyposulfites sont peu stables, les acides les détruisent. En contact avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, une dissolution d'hyposulfite de soude devient laiteuse; il se forme un dépôt de soufre et il se dégage de l'acide sulfureux. On ne peut donc pas se servir d'hyposulfite de soude dans une liqueur acide. Ce sel cristallise sous forme prismatique comme le sulfate de soude; c'est à cause de cela que ces deux sels peuvent être mélangés.

826. **Usages de l'hyposulfite de soude.** — L'hyposulfite de soude est aujourd'hui un produit commercial très-recherché à cause de son emploi dans la photographie. En teinture et dans le blanchiment, on en fait usage pour détruire l'odeur de chlore qui reste dans les tissus. Dans les magasins de calicots blancs, on combat avec succès l'odeur du chlore en arrosant de temps en

temps le sol avec une dissolution de ce sel. Dans l'impression, lorsqu'on veut charger uniformément d'alumine, comme mordant, un tissu quelconque, on a essayé de faire dissoudre à chaud l'alun avec de l'hyposulfite de soude. Malheureusement les ouvriers éprouvent toujours avec ce sel un certain malaise, par suite du dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'il y a du fer dans l'alun, il se trouve masqué par l'hyposulfite de soude. En médecine, on s'en sert dans les maladies de la peau comme sudorifique, fondant et comme purgatif.

HYPOCHLORITE DE SOUDE ($NaO,ClO = 74,5$)

827. **Préparation.** — On prépare l'hypochlorite de soude en faisant arriver du chlore dans une dissolution de carbonate de soude. Ce corps n'est rien autre chose que l'*eau de Javelle.* Ses propriétés et ses usages seront indiqués plus loin, à l'article *hypochlorite de chaux* ou *chlorure de chaux.*

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'ARSENIC

L'arsenic, qui a une grande analogie avec le phosphore, forme comme lui, avec la soude, de l'*arséniate neutre de soude :*

$$(NaO)^2,HO,AsO^5+26HO,$$

et du *biarséniate de soude :*

$$NaO,AsO^5+4HO.$$

ARSÉNIATE NEUTRE DE SOUDE

828. **Préparation.** — On obtient l'arséniate neutre de soude en saturant par l'acide arsénique une dissolution de carbonate de soude ; on fait évaporer la liqueur, qui laisse déposer de gros cristaux d'arséniate de soude. La dissolution est alcaline.

BIARSÉNIATE DE POTASSE ou DE SOUDE

829. **Préparation.** — On obtient le biarséniate de potasse ou de soude en fondant un mélange de 3 parties d'acide arsenieux

et de 4 parties de nitre ou de nitrate de soude; on dissout le produit et on le fait cristalliser.

830. **Usages des arséniates de soude.** — Le biarséniate de potasse ou de soude est aujourd'hui en usage dans la fabrication des toiles peintes, à cause de la propriété qu'a l'acide arsénique, comme l'acide phosphorique, de dissimuler certains oxydes jouant le rôle d'acide. Ainsi, comme nous l'avons déjà dit, l'oxyde de fer, l'oxyde d'alumine, ont échappé à l'analyse dans quelques circonstances, parce qu'ils étaient masqués par l'arsenic.

Dans l'impression, on emploie les arséniates de potasse et de soude tantôt pour fixer les couleurs et tantôt pour les empêcher d'adhérer. Par exemple, lorsqu'on imprime du biarséniate de potasse sur une toile, on peut fixer une couleur à l'aide d'un sel de fer ou d'alumine partout où l'arséniate n'a pas été déposé ; si, au contraire, on commence par charger un tissu d'un sel d'alumine, et si, sur certains points, on dépose du biarséniate de potasse ou de soude, en lavant le tissu on fera disparaître l'alumine partout où on n'a pas déposé d'arséniate; mais le mordant se trouvera fixé et, par suite, une couleur pourra être appliquée là où est l'arséniate.

Dans la préparation du rouge d'aniline, on fait entrer l'arséniate de potasse ou de soude. En médecine, on en fait quelquefois usage à la place de l'acide arsenieux.

SILICATES DE POTASSE ou DE SOUDE ($(KO)^3,SiO^3$ ou $(NaO)^3,SiO^3$)

831. **Préparation.** — Si l'on fait fondre dans un creuset réfractaire, pendant 6 ou 7 heures, 10 parties de carbonate de potasse ou de soude avec 15 parties de quartz pulvérisé et 1 partie de charbon, on obtient une masse d'apparence vitreuse, qui se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante; cette dissolution est fortement alcaline.

Dans les arts, on prépare le silicate soluble en chauffant, dans une marmite autoclave, un mélange de silex pyromaque et de soude ou de potasse caustique en dissolution, sous une pression de 5 à 6 atmosphères.

832. **Usages.** — Le silicate de potasse ou de soude, appelé *verre fusible de Fuchs* ou *verre soluble,* parce que Fuchs a montré le premier qu'un morceau de bois imprégné d'une dissolution de ce sel est ininflammable, sert dans l'impression à la place de la

bouse de vache comme mordant. Quand on a imprimé un mordant sur un tissu, si l'on fait passer ce dernier dans une dissolution de silicate de potasse ou de soude, on rend la partie non mordancée inattaquable par la teinture, et le mordant est mieux fixé. Cependant il faut user des silicates alcalins avec précaution, parce qu'un excès peut enlever le mordant. Le silicate de potasse a été employé pour rendre ininflammables les décors de théâtre, les tissus, les bois; mais ce sel est remplacé avec succès par le borate, le phosphate et le tungstate d'ammoniaque. On s'en sert aussi pour recoller la porcelaine.

CARACTÈRES DES SELS DE POTASSE ET DE SOUDE

Tous les sels de potasse et de soude sont solubles dans une grande quantité d'eau. Cependant l'acide tartrique en grand excès précipite en blanc les sels de potasse en produisant de la crème de tartre; mais, pour que le précipité ait lieu, il faut que la dissolution soit très-concentrée et que l'on agite le mélange.

Le sulfate d'alumine forme avec un sel de potasse un précipité blanc d'alun octaédrique. Pour le succès de l'opération, il faut agiter la liqueur et l'abandonner ensuite à elle-même.

Le chlorure de platine donne, avec les sels de potasse, un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Les acides chlorique, perchlorique, hydrofluosilicique et picrique donnent aussi des précipités avec les sels de potasse. Mais les deux meilleurs réactifs pour distinguer la potasse sont le chlorure de platine et l'acide hydrofluosilicique. Les sels de potasse colorent en violet très-pâle la flamme de l'alcool ou celle de l'hydrogène.

Les sels de soude n'ont pas de caractères très-distincts de ceux des sels de potasse. Cependant, ce qui permet de les distinguer, c'est que les sels de soude précipitent en blanc par une dissolution d'antimoniate de potasse; de plus, les sels de soude colorent la flamme de l'hydrogène en jaune, ce qui n'a pas lieu pour les sels de potasse.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE

833. **Historique.** — L'ammoniaque, en s'unissant aux acides, forme des composés qui ont une grande analogie avec les sels de potasse et de soude; c'est pourquoi l'on place les sels ammonia-

caux après les sels de potasse et de soude. Mais pour que ces combinaisons puissent avoir lieu, il faut toujours que l'ammoniaque soit unie à un équivalent d'eau. C'est ce qui a donné l'idée aux chimistes modernes de considérer l'ammoniaque AzH^3,HO comme composée d'un radical AzH^4 uni à l'oxygène O. Ce *radical* jouant le rôle d'un métal est appelé *ammonium,* de sorte que l'ammoniaque peut être regardée comme un *oxyde d'ammonium.*

Le gaz ammoniac sec, c'est-à-dire sans eau, peut se combiner aussi avec les acides anhydres ; mais les composés qui en résultent ne sont pas de véritables sels ; on leur a donné le nom d'*amides.* Quand l'amide prend un équivalent d'eau, le sel devient un sel ammoniac ordinaire.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ($AzH^3,HCl = 53,5$)

834. **Historique.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on appelle encore *sel ammoniac, chlorure d'ammonium,* existe dans l'urine et dans la fiente des chameaux. Autrefois, tout le chlorhydrate d'ammoniaque du commerce provenait de l'Égypte. Dans ce pays où le combustible est rare, on brûle la fiente des chameaux et on recueille la suie qui en provient, puis on la calcine dans de grandes fioles de verre A (fig. 158). Le sel ammoniac se volatilise et vient se condenser sur le dôme des fioles. Il suffit alors de les casser pour en extraire un gâteau de chlorhydrate d'ammoniaque.

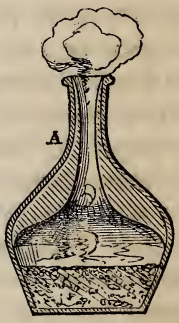

Fig. 158.

835. **Préparation du chlorhydrate d'ammoniaque.** — Dans les laboratoires, on obtient directement du chlorhydrate d'ammoniaque en versant un peu d'acide chlorhydrique sur quelques gouttes d'ammoniaque : des vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque se forment aussitôt.

Dans les arts, on prépare le chlorhydrate d'ammoniaque en décomposant par la chaleur le sulfate d'ammoniaque avec le concours du chlorure de sodium. Pour cela, on distille les urines provenant des vidanges dans de grands alambics de tôle ; le premier tiers qui passe à la distillation est saturé de carbonate d'ammoniaque ; on filtre alors cette eau ammoniacale à travers une couche épaisse de plâtre ; une décomposition se produit, il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque qui reste en dissolution ; on filtre de nouveau la liqueur

et on la concentre, puis on y ajoute du chlorure de sodium ; on obtient alors du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque ; on évapore le mélange à sec dans l'appareil distillatoire ; le chlorhydrate d'ammoniaque se fixe sous le dôme à l'état solide, et le sulfate de soude reste au fond du vase.

Dans quelques fabriques on fait chauffer la dissolution de sulfate d'ammoniaque et de chlorure de sodium jusqu'à l'ébullition ; le sulfate de soude cristallise le premier ; on l'enlève à mesure qu'il se forme ; lorsqu'il a disparu en grande partie, on laisse refroidir la liqueur, le *sel ammoniac* cristallise à son tour, et le sulfate de soude reste dans le liquide en solution non saturée ; on recueille alors les cristaux, on les fait sécher, puis on les purifie par sublimation.

Les eaux de condensation des usines à gaz servent également à la préparation du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque ; on les traite par la chaux et on reçoit l'ammoniaque qui se dégage dans de l'eau acidulée.

836. **Propriétés du chlorhydrate d'ammoniaque.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent entre elles comme un faisceau de barbes de plumes ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel se sublime sans se décomposer par la chaleur. C'est à cause de cela qu'on calcine un morceau de sel ammoniac sur une lame de platine pour voir s'il est pur : le sel ammoniac peut être considéré comme bon lorsque le tout disparaît. Un certain nombre de métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer ; il se forme alors un chlorure métallique, et il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Le chlorhydrate d'ammoniaque dissout certains oxydes et particulièrement l'oxyde de zinc, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer.

837. **Usages du chlorhydrate d'ammoniaque.** — Le sel ammoniac sert dans les laboratoires à préparer l'ammoniaque. Dans les arts, on l'emploie pour décaper les métaux et particulièrement le cuivre qu'on veut souder. Les hommes de l'art préfèrent le sel ammoniac gris, qui contient toujours du charbon, parce qu'il est meilleur réducteur.

En teinture, on profite de la propriété qu'a le sel ammoniac de dissoudre certains oxydes, pour empêcher les précipités d'avoir lieu. Par exemple, lorsque dans une dissolution d'un sel de manganèse on ajoute de l'ammoniaque, un précipité d'oxyde de manganèse a lieu ; mais si l'on ajoute à la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, l'oxyde de manganèse n'est plus précipité par un acide comme l'acide chlorhydrique. Il en est de même du sulfate de

protoxyde de fer, qui ne précipite plus par l'ammoniaque lorsque, dans sa dissolution, on a ajouté du chlorhydrate d'ammoniaque.

Dans la préparation des sels d'étain, on emploie toujours le sel ammoniac, parce qu'il a la propriété de dissoudre et, par suite, de masquer les sels de fer et de manganèse qu'ils peuvent contenir. Autrefois on a essayé d'argenter à froid le cuivre et le laiton à l'aide d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure d'argent, ce dernier sel étant soluble dans le premier. Le chlorhydrate d'ammoniaque est employé comme réactif pour précipiter le platine en dissolution dans l'eau régale. Comme lut on fait usage, pour raccommoder les chaudières à vapeur et pour fixer le fer dans la pierre, d'un mélange en poudre de limaille de fer, de sel ammoniac et de soufre. En médecine, le chlorhydrate d'ammoniaque sert comme fondant, stimulant, diurétique ; on l'emploie contre les scrofules et les tumeurs rhumatismales.

SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE ($AzH^3,HO,SO^3=66$)

838. **Préparation.** — On prépare le sulfate d'ammoniaque en décomposant par le sulfate de chaux le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation des urines ou des eaux du gaz; il se forme du sulfate d'ammoniaque soluble et du carbonate de chaux insoluble; la liqueur est ensuite évaporée jusqu'à siccité. On redissout le sulfate d'ammoniaque et, par l'évaporation, on obtient des cristaux incolores.

839. **Propriétés.** — Le sulfate d'ammoniaque est isomorphe avec le sulfate de potasse; il est soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Ce sel fond à 140° ; mais à une température élevée, il se transforme en bisulfate d'ammoniaque et laisse dégager de l'ammoniaque.

840. **Usages du sulfate d'ammoniaque.** — Le sulfate d'ammoniaque sert principalement à la préparation du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'alun ammoniacal. En agriculture, il peut rendre de grands services comme engrais. En médecine, il est regardé comme apéritif.

AZOTATE D'AMMONIAQUE ($AzH^3,HO,AzO^5=80$)

841. **Historique.** — L'azotate d'ammoniaque, qu'on appelait autrefois *nitre inflammable*, se forme lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et d'oxygène avec un excès d'hydrogène; il se produit aussi lorsqu'on met de

l'acide azotique en contact avec certains métaux, et particulièrement avec l'étain.

842. **Préparation.** — On obtient l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans de l'acide azotique ; on évapore la liqueur, puis on l'abandonne au refroidissement; le sel cristallise en beaux prismes de forme hexagonale.

843. **Propriétés de l'azotate d'ammoniaque.** — L'azotate d'ammoniaque a une saveur fraîche et piquante; il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis se décompose en eau et en protoxyde d'azote. Jeté sur des charbons ardents, il fuse en produisant une flamme rougeâtre due à la combustion de l'hydrogène en présence de l'acide azotique. C'est un oxydant.

844. **Usages de l'azotate d'ammoniaque.** — L'azotate d'ammoniaque peut servir à la production de la glace artificielle; il ne s'altère pas dans l'eau et produit de très-basses températures. On le régénère en faisant cristalliser sa dissolution ; mais comme il finit par devenir acide en perdant de l'ammoniaque, pour empêcher qu'il n'attaque les vases métalliques, on l'associe toujours à un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, quand on le fait servir comme réfrigérant. C'est avec lui qu'on prépare le protoxyde d'azote. En médecine, on l'emploie comme diurétique et vermifuge.

PHOSPHATES D'AMMONIAQUE

L'ammoniaque forme avec l'acide phosphorique trois combinaisons parmi lesquelles nous remarquerons le *phosphate neutre d'ammoniaque* $(AzH^3,HO)^2,HO,PhO^5$.

845. **Préparation du phosphate neutre d'ammoniaque.** — On prépare ce sel en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux de l'ammoniaque en excès ; il se forme du phosphate de chaux insoluble et du phosphate neutre d'ammoniaque qui reste dans la dissolution ; on sépare le liquide et on le fait évaporer. Au moment de la cristallisation, on ajoute un peu d'ammoniaque pour rendre la liqueur alcaline.

846. **Propriétés du phosphate neutre d'ammoniaque.** — Le phosphate neutre d'ammoniaque a une réaction alcaline, il bleuit le tournesol et verdit le sirop de violette. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en acide phosphorique vitreux et en ammoniaque qui se dégage.

847. **Usages du phosphate d'ammoniaque.** — Gay-Lussac avait proposé autrefois d'imprégner les étoffes d'une dissolution

de phosphate d'ammoniaque pour les rendre ininflammables; aujourd'hui on indique de préférence le borate et le tungstate d'ammoniaque. Cependant, ce qui empêche toujours de mêler ces sels dans les dissolutions d'amidon qui servent à l'apprêt des tissus, c'est la résistance qu'ils opposent au repassage ou au cylindrage des fibres textiles. En médecine, il est employé comme diaphorétique et antigoutteux.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE ($AzH^3,HS = 34$)

848. **Préparation.** — On divise en deux parties égales une dissolution d'ammoniaque, puis on fait passer dans l'une de ces parties un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Cela fait, on y ajoute l'autre partie d'ammoniaque; on a ainsi le sulfhydrate neutre d'ammoniaque des laboratoires.

849. **Propriétés du sulfhydrate d'ammoniaque.** — Quand on prépare le sulfhydrate d'ammoniaque à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès d'ammoniaque, on produit des cristaux aiguillés ou des lames cristallines blanches très-volatiles. La saveur en est piquante et sulfureuse. On regarde le sulfhydrate d'ammoniaque comme un poison. Exposé à l'air, le sulfhydrate d'ammoniaque s'altère vite; il se change d'abord en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque, puis successivement en hyposulfite, en sulfite et en sulfate d'ammoniaque.

850. **Usages du sulfhydrate d'ammoniaque.** — La dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque est un réactif indispensable dans un laboratoire. On s'en sert dans l'analyse des sels pour précipiter les métaux à l'état de sulfures ou à l'état d'oxydes. Par exemple les sels de fer, de zinc, d'antimoine, de manganèse, de nickel, de cobalt, sont précipités à l'état de sulfures, et les sels d'alumine, de chrome, d'urane, à l'état d'oxydes par ce réactif. En médecine, il a été employé autrefois dans le diabète mellitis. On l'a aussi préconisé contre le rhumatisme, le catarrhe pulmonaire et vésical.

CARBONATES D'AMMONIAQUE

L'ammoniaque forme avec l'acide carbonique plusieurs sels dont les plus importants sont : le *sesquicarbonate d'ammoniaque* $(AzH^3,HO)^2,(CO^2)^3+2HO$ et le *bicarbonate d'ammoniaque*:

$$AzH^3,HO,(CO^2)^2+HO.$$

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE

851. **Historique.** — Le sesquicarbonate d'ammoniaque est appelé *carbonate d'ammoniaque des pharmaciens*, *sel volatil d'Angleterre.*

852. **Préparation.** — On prépare ce sel en chauffant doucement dans une cornue de grès un mélange de carbonate de chaux (craie) et de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque; une décomposition a lieu, de l'eau se vaporise, de l'ammoniaque se dégage, et le sesquicarbonate d'ammoniaque vient se condenser sous forme cristalline dans le col de la cornue et dans un récipient qu'on refroidit. Si le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque était impur, on aurait un produit coloré qu'il faudrait soumettre à une nouvelle distillation.

853. **Propriétés.** — Le sesquicarbonate d'ammoniaque, d'après sa formule, peut être regardé comme un mélange de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque :

$$(AzH^3,HO)^2,(CO^2)^3=AzH^3,HO,CO^2+AzH^3,HO,(CO^2)^2.$$

Ce sel a l'aspect d'une masse blanche, translucide, à texture fibreuse. Sa réaction est très-alcaline, et sa saveur est caustique et piquante.

854. **Usages du sesquicarbonate d'ammoniaque.** — Le sesquicarbonate d'ammoniaque sert comme réactif dans les laboratoires. Sa solution aqueuse additionnée d'ammoniaque concentrée est employée pour précipiter les solutions salines des métaux alcalino-terreux. On s'en est servi pour préparer le bicarbonate de soude. L'avantage qu'il présente, c'est qu'il peut se volatiliser sans laisser de résidu. En médecine, on en fait usage comme un excitant et un diaphorétique énergique. Arrosé d'un peu d'ammoniaque, il sert en aspiration dans de petits flacons bouchés à l'émeri.

BICARBONATE D'AMMONIAQUE

855. **Préparation du bicarbonate d'ammoniaque.** — On obtient ce sel en faisant arriver un courant d'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque ou dans une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque. Le bicarbonate d'ammoniaque cristallise comme le bicarbonate de potasse; il répand à l'air une odeur d'ammoniaque.

856. **Usages du bicarbonate d'ammoniaque.** — Le bicarbonate d'ammoniaque est un réactif très-utile en chimie pour neutraliser les acides. Il présente cet avantage que, par l'action de la chaleur, il peut toujours disparaître. On a essayé de l'employer pour préparer le bicarbonate de soude.

CARACTÈRES DES SELS AMMONIACAUX

On reconnaît facilement les sels ammoniacaux : il suffit, en effet, de chauffer dans un tube de verre fermé par un bout, un sel ammoniacal avec de la chaux ou une base alcaline, pour qu'un dégagement d'ammoniaque ait lieu. En approchant de l'ouverture un papier rouge de tournesol humecté, on le fait passer au bleu. L'ammoniaque donne des vapeurs blanches lorsqu'on approche du tube une baguette de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique; il se fait alors du chlorhydrate d'ammoniaque. Un sel ammoniacal en dissolution précipite le bichlorure de platine en jaune, et, par la calcination, donne du platine en poudre.

Une dissolution de sulfate d'alumine avec un sel d'ammoniaque donne, après agitation, un précipité blanc d'alun ammoniacal.

Tous les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse; ils sont solubles dans l'eau et ont une saveur piquante.

LITHIUM (Li = 7)

857. **Historique.** — Le lithium a été extrait pour la première fois de la lithine, à l'aide de la pile, par H. Davy. Depuis, MM. Bunsen et Mathiessen ont obtenu à l'aide du chlorure de lithine, par le même procédé, une quantité suffisante de lithium pour en étudier les propriétés. Dans ces dernières années, M. Troost, après avoir modifié le procédé, est parvenu à retirer une plus grande quantité de lithium. C'est un métal qui a l'éclat de l'argent dans l'air sec, mais qui se ternit à l'air humide; il est le plus léger de tous les métaux connus; sa densité est 0,59. Ce métal flotte sur l'huile de naphte; il fond à 180°. On peut l'étirer en fil et le laminer. En Bohême, on l'a rencontré dans un mica rosé qu'on connaît sous le nom de *lépidolithe* (du grec λεπις, écaille, ειδος, forme). Cette pierre constitue à elle seule des montagnes entières; on l'utilise dans le bâtiment. Si le lithium avait une application, on pourrait le rechercher dans la lépidolithe.

CALCIUM (Ca = 20)

858. **Historique.** — Le calcium existe dans la nature à l'état de combinaison; c'est lui qui constitue la craie, le marbre, le plâtre, le phosphate de chaux; on le regarde comme un métal très-rare, à peine connu des chimistes. Il est très-difficile à préparer; on l'a obtenu en décomposant la chaux par un courant voltaïque. Actuellement on le prépare plus facilement en fondant dans un creuset de fer un mélange de 1 partie de sodium et de 7 d'iodure de calcium : le calcium surnage dans le creuset. Ce métal est très-léger; il est brillant, ductile, malléable; il se conserve dans l'air sec; mais à l'air humide, il s'oxyde. Chauffé suffisamment, il brûle avec éclat. Sa densité est 1,55.

COMBINAISONS DU CALCIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le calcium forme avec l'oxygène deux composés, savoir : l'*oxyde de calcium* ou la chaux CaO, et le *bioxyde de calcium* CaO^2, qui n'a pas d'importance.

PROTOXYDE DE CALCIUM ou CHAUX (CaO = 28)

859. **Historique.** — La chaux a été connue de toute antiquité; mais on ne la trouve pas sous cette forme dans la nature, à cause de sa tendance à absorber l'acide carbonique de l'air.

860. **Préparation de la chaux.** — Dans les laboratoires, on peut faire de la chaux en chauffant dans une cornue de grès de la craie ou du marbre concassé : l'acide carbonique se dégage et la chaux reste :

$$CaO,CO^2 = CaO + CO^2.$$

Dans les arts, on fabrique la chaux dans des fours à cuisson continue ou à cuisson discontinue, selon les localités et les besoins.

1° *Fours à cuisson continue.* Un four à cuisson continue (fig. 159) est formé d'une espèce de cône tronqué en briques réfractaires A B, ayant un foyer C extérieur. Pour charger ce four, on constitue en B une forme de voûte avec des morceaux de calcaire, puis on charge par la partie supérieure le calcaire concassé. Cela

fait, on brûle en C un combustible quelconque ; la flamme se dirige sur le calcaire à une certaine hauteur au-dessus de la voûte B ; on allume alors sous la voûte B un feu de bourrées sèches. Dès que la température est devenue rouge jusqu'au carneau, on cesse de faire du feu en B et on active le feu en C.

Pour régulariser le tirage, on surmonte le four d'une hotte A de tôle.

Du côté opposé au foyer, en D, est pratiquée une ouverture par laquelle on retire la chaux à mesure qu'elle est cuite, en la faisant glisser sur un plan incliné. En même temps qu'on extrait de la chaux par la partie inférieure, on recharge le four par la partie supérieure, de manière qu'il n'y a aucune interruption dans la cuisson. Par ce système, la chaux n'est pas mêlée de charbon. Cependant, dans beaucoup de fours à chaux, on introduit alternativement une couche de calcaire et de charbon grossier : la décomposition se fait mieux, mais la chaux est moins pure.

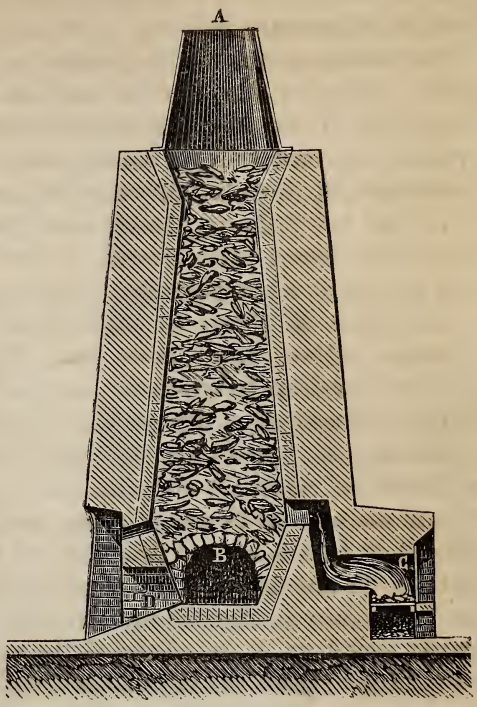

Fig. 159.

Depuis un an environ, on a modifié les fours à chaux, principalement lorsqu'ils doivent servir à préparer de la chaux et de l'acide carbonique pour les fabriques de sucre. Dans ces fours, la partie supérieure est fermée par une plaque de fonte percée de plusieurs trous qu'on ouvre à volonté lorsqu'on veut introduire le mélange de pierre à chaux et de coke. Ce dernier doit toujours être employé lorsqu'on veut utiliser l'acide carbonique. On dirige le gaz dans un épurateur à l'aide d'une pompe aspirante et foulante, et on l'accumule sous une certaine pression dans un réservoir.

2° *Fours à cuisson discontinue.* Ces fours diffèrent des précédents par le foyer, qui est sous la voûte faite en calcaire grossier. On charge le four par la partie supérieure, puis on brûle sous la voûte des fagots, des broussailles ou de la tourbe. Après douze heures

environ, la calcination se trouve terminée ; on laisse refroidir le four et on enlève la chaux. Par ce mode de fabrication, on obtient de la chaux plus pure, parce qu'elle n'est pas mêlée de charbon ; mais on a l'inconvénient de recharger entièrement le four après chaque cuisson.

861. **Propriétés de la chaux.** — La chaux est blanche, infusible, poreuse ; elle a pour densité 2,3 ; anhydre, on l'appelle *chaux vive ;* hydratée, elle porte le nom de *chaux éteinte.* Lorsqu'on arrose doucement de la chaux vive, la température s'élève progressivement jusqu'à faire entrer l'eau en vapeur ; la chaux alors se délite, *elle foisonne*, comme on dit. Dans l'obscurité, des fragments de chaux vive arrosés légèrement paraissent rouges ; si l'on introduit de la poudre à l'intérieur, celle-ci prend feu.

L'hydrate de chaux est une matière pulvérulente, formant un composé défini ayant pour formule CaO,HO. La chaux éteinte contient environ le quart de son poids d'eau : ainsi 100 parties de chaux donnent en moyenne 130 parties de chaux éteinte. La chaux a une saveur caustique ; elle bleuit le papier rouge de tournesol, et verdit le sirop de violette. C'est une base soluble dans l'eau. Quand on met de la chaux dans une petite quantité d'eau, elle se dissout et forme un *lait de chaux ;* si l'on filtre cette liqueur, on a de l'eau de chaux limpide qui sert comme réactif. L'eau ne dissout pas beaucoup de chaux ; un litre d'eau, par exemple, ne renferme guère que 1 gr. 3 de chaux à la température ordinaire ; à une température plus élevée, elle en contient moins encore. L'eau de chaux se trouble à l'air en absorbant l'acide carbonique et en formant du carbonate de chaux insoluble. La chaux éteinte est peu soluble. Lorsqu'on se sert d'une eau filtrée contenant en dissolution du sucre, on peut dissoudre une plus grande quantité de chaux, parce que le sucre forme avec elle un sucrate de chaux très-soluble dans l'eau. C'est à cause de cette propriété que dans les fabriques de sucre on ajoute une dissolution de sucre au lait de chaux pour en dissoudre davantage ; on passe ensuite la dissolution dans un tamis en fil de fer.

862. **Usages de la chaux.** — La chaux est employée pour faire les mortiers ordinaires et les mortiers hydrauliques ; elle entre dans la fabrication du verre, dans la préparation de l'ammoniaque. On s'en sert pour gonfler les peaux, pour convertir les matières grasses en acides gras propres à la préparation des bougies, pour faire la soude artificielle, la lessive des savonniers, pour épurer le gaz de l'éclairage, pour déféquer le sucre de betterave. En agriculture, on en fait usage pour amender les terres qui ne renferment pas assez de calcaire. En teinture, on consomme

de la chaux dans le blanchiment des cotons, du chanvre, du lin, dans le dégraissage des laines, dans la préparation des cuves d'indigo et dans le garançage. Ainsi, lorsque les garances ont été récoltées sur des terrains volcaniques, elles sont jaunes, parce qu'elles manquent de calcaire; on est obligé de leur ajouter un peu de chaux ou de craie pour les empêcher de donner des nuances grises. En médecine, la chaux vive est utilisée pour recouvrir les cadavres en putréfaction et se mettre à l'abri des miasmes produits par la décomposition des matières animales. Mêlée avec du soufre et un corps gras, la chaux est employée quelquefois contre les dartres.

CARBONATE DE CHAUX ($CaO,CO^2 = 50$)

863. **Historique.** — Le carbonate de chaux est l'élément le plus riche de la matière minérale; sous le nom de calcaire, il se montre presque partout. Les Pyrénées, les Vosges, le Jura et une foule d'autres montagnes sont en partie composées de carbonate de chaux. Il existe également dans le règne végétal et dans le règne animal.

Lorsqu'on brûle des plantes, les cendres présentent toujours un résidu renfermant des traces de carbonate de chaux. A cause de son insolubilité dans l'eau, le carbonate de chaux constitue les coquilles d'œufs, le corail, les écailles d'huîtres. Il cristallise sous des formes très-variables qui peuvent être ramenées à deux formes principales : la forme rhomboédrique et la forme prismatique à base rectangulaire.

A l'état de rhomboèdre (fig. 160), il constitue le *spath d'Islande,* qui jouit de la double réfraction, et à l'état de prisme rectangulaire, il forme l'*aragonite,* qui est un carbonate de chaux moins commun que le spath. Ces changements de forme peuvent être attribués à une différence de température au moment de la cristallisation. En effet, si dans une dissolution d'azotate de chaux on verse du carbonate de soude, on obtient un précipité blanc qui, peu à peu, cristallise sous forme d'un rhomboèdre; mais lorsqu'on opère avec une dissolution bouillante d'azotate de chaux et de carbonate d'ammoniaque, le carbonate de chaux prend la forme d'un prisme à base rectangulaire comme l'aragonite.

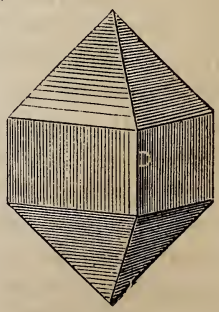

Fig. 160.

Le carbonate de chaux présente quelquefois dans la nature l'aspect cristallin saccharoïde ; il constitue alors le marbre ordinaire, le marbre blanc de Carrare.

Parmi les variétés que présente le carbonate de chaux, il faut remarquer l'*albâtre*, qui sert à faire des objets d'ornementation ; le *marbre fibreux*, suspendu aux voûtes de certaines grottes sous la forme d'aiguilles, et désigné sous le nom de *stalactites*. Quand le carbonate de chaux se trouve dans ces grottes en masse aiguillée, à la surface du sol, on lui donne le nom de *stalagmites*.

Les marbres offrent des couleurs variées qui sont dues quelquefois à des oxydes métalliques, mais le plus souvent à des matières organiques.

A l'état amorphe, le carbonate de chaux est employé tantôt comme pierre lithographique, tantôt comme pierre à bâtir. Les pierres qui portent le nom de *pierres gélives* ont la propriété d'absorber de l'eau dans les pores, et, par suite, de se briser au moment des gelées. Il y a dans la nature un calcaire amorphe tendre, d'une blancheur remarquable, connu sous le nom de *craie blanche de Meudon* ou de *blanc d'Espagne*. Cette craie a été engendrée par des animaux aquatiques de petite dimension ; elle joue un rôle très-important dans les arts. Lorsque par des lavages méthodiques on lui a enlevé le sable qu'elle contient, on lui donne la forme de pains, et, sous cet état, elle sert particulièrement dans la peinture.

864. **Propriétés du carbonate de chaux.** — Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau, il faut 50,000 parties d'eau pour dissoudre 1 partie de carbonate de chaux ; 1 litre d'eau bouillante n'en absorbe que 2 centigrammes. Les eaux cependant renferment du carbonate de chaux en assez grande quantité, comme on le constate par le dépôt qui se forme lorsqu'on fait bouillir de l'eau : par exemple, l'eau de Seine donne, par litre, de 2 à 4 décigrammes de résidu composé en grande partie de carbonate de chaux. Voici l'explication de ce fait : le carbonate de chaux est sensiblement insoluble dans l'eau, mais il devient soluble lorsque l'eau contient de l'acide carbonique, parce qu'il se transforme en bicarbonate de chaux soluble dans l'eau. On peut faire l'expérience de la manière suivante : dans de l'eau de chaux on fait arriver un peu d'eau de Seltz, c'est-à-dire d'eau chargée d'acide carbonique : un précipité de carbonate de chaux se forme aussitôt ; mais si l'on ajoute de l'eau de Seltz en excès, le précipité disparaît. Lorsqu'on fait chauffer cette eau, l'excès d'acide carbonique se dégage et le précipité reparaît.

Cette propriété permet d'expliquer plusieurs phénomènes de la nature. Dans les tuyaux servant à la conduite des eaux, il se

forme souvent des dépôts de carbonate de chaux, parce que l'excès d'acide carbonique qui a servi à dissoudre le carbonate se volatilisant, le bicarbonate est transformé en carbonate neutre insoluble. La nature renferme des eaux incrustantes qui laissent déposer leur carbonate de chaux au moindre mouvement. Par exemple, en Auvergne, près de Clermont, on trouve la source de Saint-Allyre, et en Toscane, celle de Saint-Philippe, qui ont la propriété de recouvrir de carbonate de chaux, en peu de temps, les objets qu'on y plonge.

865. **Action de la chaleur sur le carbonate de chaux.** — Soumis à l'action de la chaleur, à l'air libre, le carbonate de chaux abandonne son acide carbonique; mais si la calcination se fait à vase clos, dans un canon de fusil hermétiquement fermé, le carbonate de chaux fond sans laisser dégager l'acide carbonique. Il prend, en se refroidissant, la texture cristalline du marbre, comme l'a constaté, le premier, Hall. Le carbonate de chaux est plus facile à décomposer par la chaleur sous l'influence de la vapeur d'eau que sous celle de l'air sec; c'est à cause de cela que les chaufourniers arrosent leur calcaire avant de le cuire lorsqu'il est trop sec.

866. **Usages du carbonate de chaux.** — Le carbonate de chaux à l'état de marbre sert à faire des cheminées et des objets d'ornement. A l'état d'*albâtre* particulièrement, on en fabrique des pendules et des vases. Sous forme de calcaire, on l'emploie à la préparation de la chaux ou à la construction des édifices.

867. **Dosage du carbonate de chaux.** — En agriculture, il est important de savoir combien une pierre calcaire contient réellement de carbonate de chaux, principalement pour le marnage et la fabrication de la chaux. La marne étant un carbonate de chaux mêlé à de l'argile ou à de la silice, il est nécessaire de savoir doser l'acide carbonique du carbonate, parce qu'il y a des marnes qui ne contiennent que 30 pour cent de carbonate de chaux. Il est utile aussi de pouvoir dire si une pierre calcaire contient des silicates ou de l'argile. Quand un carbonate de chaux est pur, il donne de la chaux grasse; mais si l'on fait de la chaux avec un calcaire contenant 20 à 30 pour cent d'argile, on obtient une chaux qui ne s'éteint pas lorsqu'on l'étend d'eau; elle se délite, elle fait de la chaux hydraulique. Pour les besoins de l'agriculture, on peut doser l'acide carbonique d'un carbonate par le procédé suivant, qui repose sur les équivalents : dans l'un des plateaux d'une balance on place un petit ballon contenant de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique; à côté on ajoute 10 grammes du calcaire à examiner. L'équilibre étant

établi, on introduit le calcaire dans le ballon et on équilibre de nouveau; l'acide carbonique se dégageant, l'équilibre est rompu; on le rétablit. La différence de poids indique le poids de l'acide carbonique dégagé. Ce procédé, quoique grossier, suffit quand il s'agit de déterminer la quantité de calcaire contenu dans une pierre à bâtir ou le carbonate de chaux contenu dans une marne; car, pour 22 grammes d'acide carbonique, on peut compter sur 28 grammes de chaux ou 20 grammes de magnésie, d'après les équivalents. Quand on veut savoir la quantité d'argile renfermée dans un calcaire, on prend 5 grammes de marne ou de pierre à chaux, on les introduit dans un petit ballon avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, on étend d'eau la liqueur et on la filtre : l'argile reste sur le filtre; il suffit de la dessécher dans un creuset et de la peser.

SULFATE DE CHAUX ($CaO,SO^3 = 68$)

868. **Historique.** — Le sulfate de chaux se rencontre assez abondamment dans la nature; il forme dans les terrains secondaires et tertiaires des amas considérables; on le trouve près des mines de sel gemme et surtout dans le terrain parisien. Le sulfate de chaux se présente sous différents états : à l'état anhydre, il constitue l'*anhydride* des minéralogistes, dont la formule est CaO,SO^3; mais cette variété de sulfate de chaux est rare. Elle est tantôt d'un blanc cristallin, tantôt bleuâtre et translucide; exposée à l'air, elle absorbe de l'humidité et se transforme en sulfate de chaux ordinaire, dont la formule est CaO,SO^3+2HO; chauffée à une température élevée, elle entre en fusion sans se décomposer; sa densité est 2,9. Ce genre de sulfate de chaux n'a presque pas d'usage. En Italie, on en trouve une variété bleuâtre, qui a reçu quelques applications dans les constructions.

A l'état hydraté, le sulfate de chaux devient le gypse ou la pierre à plâtre, dont il existe des amas considérables. Le gypse se présente quelquefois en cristaux groupés sous forme de *fer de lance* ou de lentilles plus ou moins aplaties. Ces cristaux peuvent être rayés par l'ongle; ils sont faciles à cliver, à l'aide d'un canif, en lames très-minces, transparentes comme du verre. Ces lames se brisent aisément sous la main, dans certaines directions; elles perdent leur transparence par la chaleur.

Quelquefois les cristaux de gypse s'entrelacent les uns dans les autres, d'une manière irrégulière, et constituent tantôt des masses

blanches et tantôt des masses colorées ayant l'apparence du marbre ; on les désigne sous le nom d'*albâtre gypseux*.

Il ne faudrait pas confondre l'albâtre calcaire avec l'albâtre gypseux : le premier est très-dur, tandis que le second est rayé par l'albâtre calcaire ; cependant l'albâtre gypseux est susceptible de recevoir un poli analogue à celui du marbre. En Toscane, avec l'albâtre gypseux de Voltara, on fabrique des objets d'ornementation ; à Lagny, près de Paris, on trouve aussi beaucoup d'albâtre gypseux. Réduit en poudre, il sert dans la fabrication du papier et dans la peinture ; mais cette application est de peu d'importance.

La pierre à plâtre, qui est la matière la plus abondante, est identique au gypse ; comme lui, elle contient 2 équivalents d'eau, ou 20 pour cent ; sa formule est CaO,SO^3+2HO.

La pierre à plâtre renferme des matières étrangères : 100 parties de plâtre de Montmartre, d'après l'analyse de M. Péligot, renferment 70,5 de sulfate de chaux anhydre, 18,7 d'eau, 7,6 de carbonate de chaux et 3,2 d'argile. Malgré la présence de ces matières, le plâtre de Paris est regardé comme supérieur à tous les autres.

869. **Fabrication du plâtre.** — La fabrication du plâtre con-

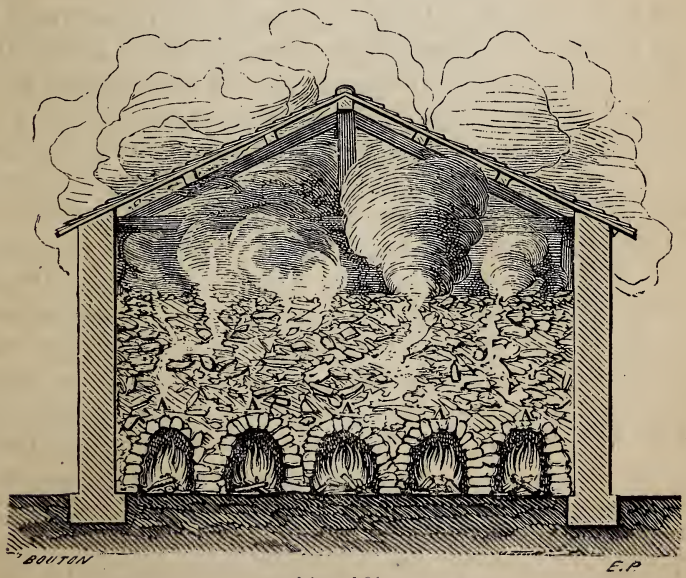

Fig. 161.

siste à cuire le plâtre à une température de 115° à 120°, à le réduire ensuite en poudre, à le tamiser et à le mettre dans des sacs. L'opération s'exécute sous un hangar (fig. 161). On construit avec de grosses pierres à plâtre une série de petites voûtes

A,A,A,A,A, puis on dispose par-dessus des fragments de plâtre, en prenant soin de placer les morceaux les plus volumineux à la partie inférieure. Sous ces voûtes on allume des bourrées ou des branchages de bois sec ou même du charbon. Lorsque la flamme a atteint la moitié de la hauteur de la masse, on charge le dessus avec des fragments plus menus de pierre à plâtre. Au bout de 10 à 12 heures, le plâtre a abandonné l'eau qu'il renferme; on arrête le feu et on recouvre la masse de poussier de carrière, afin que la chaleur en dessèche une partie, ce qui constitue un bénéfice de fabrication. L'opération terminée, on démolit les voûtes, on réduit en poudre le plâtre bien cuit, puis on le tamise et on l'expédie dans de petits sacs.

Souvent, dans la partie inférieure du four, on trouve du plâtre anhydre, tandis que, dans les couches supérieures, il reste de l'eau. Ces irrégularités dans la cuisson ne nuisent pas généralement à la propriété du plâtre, parce qu'il est reconnu qu'un bon plâtre propre aux constructions ne doit pas être pur. Celui qui contient un peu de carbonate de chaux forme une matière qui se prend rapidement en masse au contact de l'eau. On a examiné beaucoup de systèmes relatifs à la prise du plâtre, et on est toujours revenu à la méthode qui consiste à gâcher 1 partie de plâtre avec 1 partie d'eau avant de l'employer. Lorsque au lieu d'eau on fait usage d'un lait de chaux, on a un plâtre plus dur, qui résiste mieux à l'écrasement; mais ce mélange, qui convient bien pour l'intérieur des maisons, ne pourrait pas servir à l'extérieur, parce que le sulfate de chaux, qui est un peu soluble dans l'eau, finirait par disparaître au contact des eaux de pluie.

870. **Propriétés du plâtre.** — Le plâtre est plus soluble dans l'eau que le carbonate de chaux : 1,000 parties d'eau dissolvent 2 parties de plâtre; mais la solubilité du sulfate de chaux n'est pas proportionnelle à la température : par exemple, à 40°, 100 parties d'eau dissolvent 0,25 de sulfate de chaux, et à 100°, la même quantité d'eau n'en dissout que 0,21. Cette facilité qu'a le sulfate de chaux de se dissoudre dans l'eau présente un grave inconvénient. A Paris, comme nous l'avons dit, les eaux des puits de Belleville, de Montmartre, contiennent du sulfate de chaux, quelques-unes en donnent 2 grammes par litre d'eau. On a appelé *eaux séléniteuses* les eaux qui contiennent du plâtre; elles ne conviennent ni à la cuisson des légumes, ni à l'arrosage des plantes, ni à l'alimentation des chaudières à vapeur, parce qu'elles laissent un dépôt blanc sur les plantes ou sur les légumes, et un magma dans l'intérieur des chaudières.

871. **Action de la chaleur.** — Le sulfate de chaux soumis à

une température de 115° environ, perd moitié de son eau ; dans cet état, si on le mêle avec de l'eau, il se recombine avec elle comme précédemment; à 130°, il perd la totalité de l'eau ; au rouge blanc, il entre en fusion et constitue le sulfate de chaux anhydre. C'est à cause de cette propriété qu'on soumet la pierre à plâtre à une température de 115° à 120° pour la convertir en plâtre proprement dit.

Le plâtre, gâché avec de l'eau, à parties égales, se transforme en une matière dure. Le résultat est dû à une action chimique; car au moment où le plâtre se prend en masse, il se produit un dégagement de chaleur. Lorsque le plâtre fait prise, il retient toujours emprisonnée dans ses molécules une portion d'eau. C'est à cette propriété qu'est dû l'inconvénient des maisons nouvellement construites : le plâtre étant imprégné d'eau comme une éponge, rend l'habitation humide. Cette propriété a donné naissance au dicton populaire, *que l'on essuie les murs après une bâtisse.*

872. **Usages du plâtre.** — Le plâtre est employé à une foule d'usages; mais c'est surtout dans les constructions qu'on en consomme le plus. Le plâtre destiné au moulage des objets délicats doit être plus pur que le plâtre ordinaire. C'est à cause de cela qu'on choisit pour le fabriquer le sulfate de chaux en fer de lance. On concasse en petits morceaux ce plâtre, et on le cuit dans des fours à boulanger ; il ne doit pas se prendre en masse de suite, comme le plâtre des constructions. On l'utilise pour obtenir l'empreinte des objets dont on veut reproduire un grand nombre d'exemplaires. L'empreinte en creux qu'on a d'abord, sert à donner de nouvelles empreintes en relief. Par exemple, lorsqu'on veut prendre le moule d'une médaille, on entoure cette médaille d'un rebord de carton ou de cire, selon la grandeur, puis on enduit la médaille d'un peu d'huile, afin que le plâtre puisse s'en détacher plus facilement. Alors, à l'aide d'un pinceau, on imprègne la médaille d'une couche de plâtre, afin qu'il pénètre dans les cavités les plus fines ; on coule ensuite dessus le plâtre à l'état de bouillie. Quand il est solidifié, on retourne le tout et on frappe légèrement sur la médaille, afin d'en détacher le moule. Avec ce moule en creux on refait la médaille en relief. Pour cela, on graisse le moule avec un peu d'eau de savon, puis avec un peu de graisse ; on l'entoure, comme précédemment, d'un cercle de carton, et on verse dessus du plâtre : au bout d'un quart d'heure, la solidification est complète. En prenant ces précautions, on évite les piqûres dans les moules, parce que l'air peut se dégager facilement. Si l'on veut avoir l'empreinte de pièces en ronde bosse, on exécute des moules en plusieurs parties.

L'inconvénient des moulages en plâtre provient du farinage; il existe, en effet, des aspérités qu'on arrache quelquefois en enlevant le moule. On évite en partie ces inconvénients en remplaçant le plâtre par une dissolution de chlorure de zinc marquant 25° à l'aréomètre Baumé. Lorsqu'il s'agit de reproduire des pièces molles, comme des pièces anatomiques, on emploie avec succès, au lieu du plâtre, de la gélatine, de la gutta-percha, de l'oxychlorure de zinc.

On se sert du sulfate de chaux pour préparer le *stuc,* qui est du plâtre gâché avec une dissolution de gélatine et une matière colorante. Le stuc est utilisé pour imiter le marbre; on revêt les murs ou les colonnes d'une dissolution de cette matière, puis on ponce la surface et on la polit au tripoli avec un tampon de toile fine.

Il existe un *plâtre aluné* appelé plâtre des Anglais, qui est plus dur que le plâtre ordinaire. Ce plâtre est fabriqué de la manière suivante : on introduit dans de l'eau contenant 10 pour cent d'alun du plâtre bien cuit, puis on le mêle. Lorsqu'il a séjourné suffisamment dans le liquide, on le recuit jusqu'à la température du rouge, on le réduit en poudre, on le blute et on l'emploie comme plâtre ordinaire. Il faut une heure ou deux pour que ce plâtre soit solidifié complétement.

On voit aujourd'hui dans le commerce de petites statuettes en plâtre bien desséché qu'on a plongées dans un bain d'acide stéarique en fusion; mais cette application est de peu d'importance.

En agriculture, l'emploi du plâtre combiné avec les engrais, produit un bon effet sur un grand nombre de plantes. Dans les laboratoires, on se sert, comme réactif spécial, d'une dissolution de sulfate de chaux. Le plâtre entre aussi dans la préparation des apprêts. Pour cela, on chauffe modérément de l'albâtre gypseux et on le mêle avec de l'amidon et un corps gras : il remplit assez bien les pores des tissus.

PHOSPHATES DE CHAUX

La chaux forme avec l'acide phosphorique trois phosphates, savoir : le *phosphate acide de chaux* $CaO,(HO)^2,PhO^5$, le *phosphate neutre de chaux* $(CaO)^2,HO,PhO^5+3HO$ et le *phosphate basique de chaux* $(CaO)^3,PhO^5$.

PHOSPHATE BASIQUE DE CHAUX

873. **Historique.** — Le phosphate basique de chaux existe particulièrement dans les os des animaux ; ceux de l'homme sont composés en moyenne de 50 pour cent de phosphate basique de chaux, 10 de chlorure de sodium et de carbonate de chaux, et 40 de matières organiques. Lorsqu'on soumet les os à la calcination à l'air libre, on obtient un résidu blanc poreux, qui est formé principalement de phosphate basique de chaux ; au contraire, si l'on brûle les os à vase clos, au lieu d'un produit blanc, on obtient un résidu noir appelé *noir animal.* Ce résidu, qui est employé à la décoloration des sucres, doit sa couleur noire au carbone qu'il retient ; il est composé de phosphate neutre de chaux mélangé de 8 à 12 pour cent de carbone. Enfin, si l'on met les os en contact avec un acide, peu à peu le phosphate basique de chaux disparaît sous forme de phosphate acide de chaux soluble dans l'eau, et l'on a un résidu mou, élastique, qui est de la *gélatine.* Les minéralogistes désignent sous le nom d'*apatite* un minéral composé de phosphate de chaux combiné avec une petite quantité de chlorure et de fluorure de calcium. On le trouve dans la nature à l'état cristallisé. On rencontre encore dans quelques contrées, particulièrement en Angleterre, un phosphate tribasique de chaux sous forme de nodules appelés *coprolithes*, vulgairement *pierres d'escargot.* Ce minéral, qui est abondant, est regardé comme provenant d'excréments d'animaux et de poissons remontant à des temps fort reculés ; on l'utilise comme engrais, après l'avoir mis en contact avec de l'acide sulfurique, afin d'en faire un mélange de phosphate acide de chaux soluble et de sulfate de chaux.

874. **Usages des phosphates de chaux.** — L'agriculture tire un grand parti des phosphates comme engrais. On sait que les éléments fertilisants de la terre sont les phosphates et les engrais azotés. C'est pour cette raison que les agriculteurs font usage avec tant de succès des mélanges de noir animal et d'engrais ordinaire. Les coprolithes à l'état naturel produiraient un effet trop lent ; c'est pourquoi il y a avantage à les désagréger par l'acide sulfurique. Dans l'industrie, on emploie, comme nous l'avons dit, le phosphate de chaux des os à la préparation du phosphore et du noir animal.

AZOTATE DE CHAUX ($CaO,AzO^5+4HO=118$)

875. **Historique.** — L'azotate de chaux est répandu dans les matériaux salpêtrés ; on le rencontre aussi dans quelques puits,

surtout s'ils ont été creusés dans le voisinage des habitations.

876. **Préparation.** — Il suffit de traiter le carbonate de chaux par l'acide azotique pour le produire.

877. **Propriétés.** — L'azotate de chaux est un sel déliquescent ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses cristaux ont la forme de longs prismes hexagonaux. La chaleur le décompose, comme tous les azotates, en vapeurs nitreuses et en chaux anhydre.

878. **Usages.** — L'azotate de chaux n'est guère utilisé que dans les laboratoires, comme réactif, à cause de sa solubilité.

HYPOCHLORITE DE CHAUX ($CaO,ClO = 71,5$)

879. **Historique.** — Dans le commerce, on désigne sous le nom de *chlorure de chaux*, *chlorure désinfectant*, le mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium, comme on a appelé *eau de Javelle* le mélange d'hypochlorite de potasse ou de soude et de chlorure de potassium ou de sodium. Le chlorure de chaux a été substitué à l'eau de Javelle dans la plupart des applications, parce qu'étant solide, il est plus facile à transporter ; en outre, sous le même volume il renferme plus de principe actif que l'eau de Javelle, dont les propriétés sont sensiblement les mêmes.

880. **Préparation du chlorure de chaux.** — Dans les laboratoires, on imite la préparation du chlorure de chaux des arts en faisant arriver un courant de chlore dans un lait de chaux ou sur de la chaux éteinte. On se sert pour cette opération de l'appareil de Woolf (fig. 162) : dans le ballon on met les éléments du chlore, et dans la série des flacons un lait de chaux. A l'extrémité de l'appareil, un tube communiquant avec le dernier flacon plonge dans une éprouvette contenant une dissolution de teinture bleue de tournesol, qui indique, en se décolorant, la fin de l'opération. Pour éviter la transformation de l'hypochlorite de chaux en chlorate, il faut que le lait de chaux ou la chaux soit toujours en excès. La réaction est très-simple, il se fait de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium :

$$2Cl + 2CaO = CaO,ClO + CaCl.$$

Dans l'industrie, on fait arriver le chlore sur des couches de chaux éteinte, disposées par étage dans des caisses dont l'intérieur est revêtu de plomb, d'ardoise ou de briques cimentées avec des matières que n'attaque pas sensiblement le chlore, comme le

mastic de bitume, le brai sec, le goudron. Anciennement, pour introduire la chaux dans la caisse ou la retirer, on pratiquait à l'une des extrémités une porte qui se fermait hermétiquement; aujourd'hui on place à la partie inférieure de la caisse un tiroir mobile rempli de chaux; il suffit de le faire glisser et de le rem-

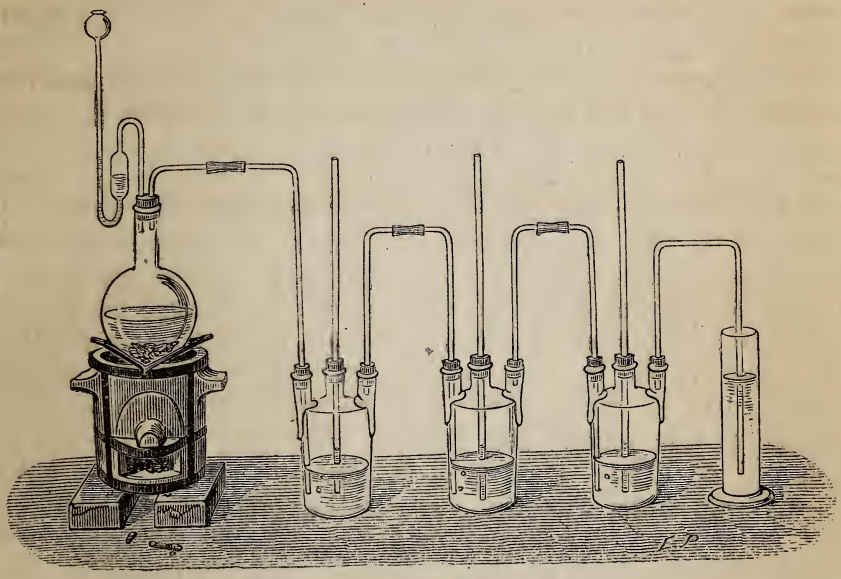

Fig. 162.

placer par un autre. On reconnaît qu'une opération est terminée, à l'aide d'un tube de sûreté fixé à la partie supérieure de la caisse et plongeant extérieurement dans l'intérieur d'un verre plein d'une dissolution de teinture de tournesol. Lorsque le chlore est en excès, la décoloration du tournesol a lieu.

Il faut éviter que la température atteigne 100°, parce qu'alors il se forme du chlorate de chaux et du chlorure de calcium, qui ne jouissent pas de la propriété décolorante et désinfectante. Si la couche d'hydrate de chaux est épaisse, le dégagement du chlore doit être lent; l'opération dure de 16 à 24 heures. Le chlorure de chaux doit toujours renfermer de la chaux en excès pour empêcher la décomposition de l'hypochlorite de chaux de se faire trop rapidement.

881. **Propriétés du chlorure de chaux.** — Le chlorure de chaux est blanc, pulvérulent; son odeur rappelle celle du chlore; il est très-soluble dans l'eau. Les acides les plus faibles, même l'acide carbonique, le décomposent plus ou moins rapidement,

selon leur énergie. C'est à cause de cette propriété qu'on emploie les hypochlorites comme source de chlore.

882. **Usages du chlorure de chaux.** — Le chlorure de chaux sert à préparer l'eau de Javelle. Il suffit, en effet, de mélanger une dissolution de carbonate de potasse ou de soude avec du chlorure de chaux, pour obtenir de l'hypochlorite de potasse ou de soude; un dépôt de carbonate de chaux a lieu; on décante ensuite la liqueur. Dans les arts, on donne la teinte rosée à cette dissolution en y ajoutant quelques gouttes d'hypermanganate de potasse. On fait une grande consommation de chlorure de chaux pour le blanchiment des tissus de chanvre, de lin, de coton et de pâte à papier. En impression, on utilise le chlorure de chaux comme enlevage : par exemple, on fait des bains de chlorure de chaux qu'on rend très-alcalins; on y ajoute des couleurs capables de résister à cette action, puis on applique la matière sur le tissu. Lorsqu'on imprime dessus un acide, partout où l'acide est déposé le chlore devient libre et enlève la couleur. Quelquefois le chlorure de chaux modifie les couleurs sans les détruire : ainsi il change l'indigo vert en indigo bleu; mais un excès détruit la couleur. Lorsqu'on veut oxyder une matière colorante, on a recours au chlorure de chaux. C'est avec le concours de ce corps qu'on fabrique du violet d'aniline. Dans les boyauderies, on désinfecte l'air en arrosant les ateliers d'un mélange d'acide sulfurique très-étendu et de chlorure de chaux. Dans les salles de dissection, une assiette pleine de chlorure de chaux suffit, pendant 5 à 6 heures, pour annuler l'influence des miasmes putrides. Dans ces circonstances, un peu d'acide sulfurique étendu ou même l'acide carbonique de l'air réagissant sur le chlorure de chaux, met le chlore en liberté. On assainit également les urinoirs et les fosses d'aisance à l'aide du chlorure de chaux.

Dans ces derniers temps, comme le chlorure de chaux est à bon marché, on l'a proposé pour préparer sur une grande échelle de l'oxygène, en s'appuyant sur ce que le chlorure de chaux, chauffé dans de certaines conditions, se décompose en chlorure de calcium et en oxygène : $ClO,CaO = ClCa + 2O$.

Un chimiste allemand qui s'est occupé de cette réaction, a reconnu qu'en chauffant à une température peu élevée une dissolution d'hypochlorite de chaux avec un peu de peroxyde de cobalt, on obtenait de l'oxygène. Pour le succès de l'opération, il suffit de verser dans la dissolution de chlorure de chaux quelques gouttes d'un sel de cobalt (azotate, chlorure). Le peroxyde de cobalt qui se forme n'agit que par sa présence ; il peut servir plusieurs fois. Il suffit, après l'opération, d'étendre d'eau la liqueur

et de reprendre le dépôt de peroxyde de cobalt. En médecine, le chlorure de chaux en dissolution est employé contre les plaies gangréneuses ou cancéreuses, contre les brûlures, les affections cutanées, la gale.

CHLOROMÉTRIE

883. **Historique.** — La chlorométrie a pour but de déterminer la quantité de chlore utilisable dans un chlorure décolorant.

On sait que dans le chlorure de chaux, il y a de la chaux en excès, quelquefois un peu de chlorate de chaux et de carbonate de chaux, qui n'ont aucun pouvoir décolorant ; de là la nécessité de mesurer la richesse d'un chlorure et de connaître sa puissance décolorante. Le procédé chlorométrique le plus usité est celui de Gay-Lussac ; il repose sur l'action oxydante des hypochlorites et sur la décoloration instantanée d'une matière colorante par un léger excès de chlore. Comme corps oxydable, on fait usage de l'acide arsenieux, qui se transforme en acide arsénique, et comme matière colorante, de sulfate d'indigo.

Voici l'expérience sur laquelle est fondé le procédé : on dissout de l'acide arsenieux dans de l'acide chlorhydrique en y ajoutant un peu de sulfate d'indigo, puis on verse dessus, peu à peu, une dissolution de chlore. Tant qu'il y a de l'acide arsenieux dans la liqueur, le chlore n'attaque pas l'indigo ; mais dès que tout l'acide arsenieux est transformé en acide arsénique, le chlore décolore l'indigo. Par la quantité d'acide arsenieux changé en acide arsénique, on évalue la quantité de chlore actif contenu dans la liqueur. Cela posé, on sait que 4 gr. 439 d'acide arsenieux pur exigent 3 gr. 171 de chlore sec ou un litre, représenté par 1000 centimètres cubes à la température 0° et à la pression 0,76, pour être transformés en acide arsénique. On mêle donc 4 gr. 439 d'acide arsenieux avec 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour que le tout fasse un litre. On prépare ensuite la liqueur chlorée. Pour cela, on réduit en poudre 10 grammes de chlorure de chaux, on les incorpore à une quantité d'eau telle que le tout fasse un litre. Les deux liqueurs d'épreuve étant faites, dans le verre A (fig. 163),

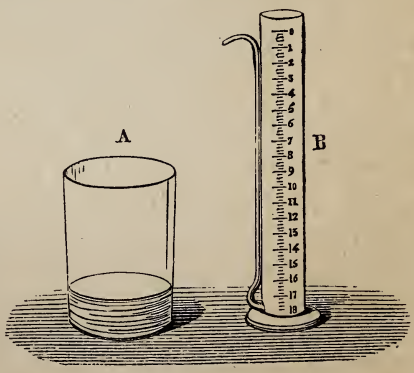

Fig. 163.

reposant sur une feuille de papier blanc, afin de mieux apprécier la nuance du liquide, on introduit 50 centimètres cubes de la liqueur arsenieuse, additionnés de quelques gouttes de sulfate d'indigo, puis, à l'aide d'une burette B graduée, on verse, goutte à goutte, de la liqueur chlorée, en ayant soin d'agiter le mélange jusqu'à ce qu'une décoloration se produise; on lit ensuite le nombre de divisions de la burette représentant la quantité de centimètres cubes de la liqueur chlorée qui ont servi à transformer l'acide arsenieux en acide arsénique.

Pour connaître ensuite la quantité de chlore contenu dans chaque kilogramme de chlorure de chaux, en supposant que l'on ait versé 52,8 divisions de la liqueur chlorée, on établit l'égalité suivante : si 52,8 divisions représentent 50 centimètres cubes de chlore, que représentent 1000 divisions :

$$\frac{52,8}{50} = \frac{1000}{x}, \text{ d'où } x = 946^{cc};$$

donc, par kilogramme, il y aurait 94 litres de chlore environ.

CHLORURE DE CALCIUM ($CaCl = 55,5$)

884. **Historique.** — Le chlorure de calcium a été remarqué dans les eaux de la mer, dans les eaux des rivières, et surtout dans les matériaux salpêtrés. A l'état anhydre, il a pour formule $CaCl$.

885. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on produit du chlorure de calcium en décomposant la craie ou le marbre par l'acide chlorhydrique. Il suffit de filtrer et de faire évaporer la liqueur pour donner naissance à de gros cristaux de chlorure de calcium hydraté, représenté par la formule $CaCl+6HO$.

Dans les arts, on le recueille comme résidu du traitement du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux.

886. **Propriétés du chlorure de calcium.** — Le chlorure de calcium cristallise sous la forme rhomboédrique. Ses cristaux sont très-déliquescents; jetés dans l'eau, ils produisent, en se dissolvant, un froid considérable; mêlés avec la glace pilée, ils abaissent la température jusqu'à — 45°. Lorsqu'on chauffe du chlorure de calcium, à 200° il abandonne 4 équivalents d'eau et se convertit en une masse très-avide d'eau; chauffé plus fort, il se débarrasse de toute son eau, et à la chaleur rouge il fond; on peut alors le couler en plaques et le renfermer dans des bocaux à l'abri de l'air. Le chlorure de calcium anhydre devient

phosphorescent lorsqu'on le soumet aux rayons solaires. Il est connu sous le nom de *phosphore de Homberg*.

887. **Usages du chlorure de calcium.** — Le chlorure de calcium à l'état anhydre sert dans les laboratoires pour dessécher les gaz, l'ammoniaque exceptée, parce qu'elle est absorbée par ce corps. A l'état de dissolution, il est employé comme réactif. Mêlé avec de la glace, il est quelquefois utilisé pour produire un abaissement de température considérable. En médecine, on l'emploie comme purgatif et comme antiscrofuleux.

FLUORURE DE CALCIUM (CaFl = 39)

888. **Historique.** — Le fluorure de calcium, connu des minéralogistes sous les noms de *spath fluor, fluorite, chaux fluatée,* existe en masse compacte et en cristaux de forme cubique ou octaédrique ; il est phosphorescent; réduit en poudre et chauffé dans une cuiller de fer, il devient lumineux avant d'avoir atteint la chaleur rouge. Sa couleur est variable.

889. **Usages du fluorure de calcium.** — Dans les laboratoires, il sert à la préparation de l'acide fluorhydrique; dans la métallurgie, il fait l'office d'un fondant. A cause de sa couleur tantôt violette, tantôt jaunâtre, on en fait des vases et des objets d'ornementation.

CARACTÈRES DES SELS DE CHAUX

Les sels de chaux en dissolution dans l'eau donnent avec l'acide oxalique, ou mieux avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides azotique et chlorhydrique.

Les sels de chaux en dissolution sont également précipités par les carbonates de potasse ou de soude; mais le précipité est soluble dans les acides.

Si les dissolutions sont concentrées, elles forment un précipité blanc avec l'acide sulfurique ou les sulfates solubles; mais lorsque la liqueur est trop étendue, il faut ajouter de l'alcool pour que le précipité apparaisse.

BARYUM (Ba = 68,50)

890. **Historique.** — Le baryum est un métal blanc, peu connu, oxydable à l'air. Il apparaît dans la nature sous forme de carbo-

nate et de sulfate de baryte. C'est Davy qui obtint le premier ce métal en décomposant la baryte par la pile; depuis, on l'a retiré du chlorure de baryum par le même procédé; enfin dans ces dernières années, on l'a préparé en décomposant l'iodure de baryum par le sodium, sous l'influence de la chaleur.

COMBINAISONS DU BARYUM AVEC L'OXYGÈNE

Le baryum forme avec l'oxygène le *protoxyde de baryum* ou la *baryte* BaO, et le *bioxyde de baryum* BaO^2.

PROTOXYDE DE BARYUM (BaO=76,50)

891. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on obtient la baryte en calcinant de l'azotate de baryte dans un creuset de porcelaine C (fig. 164), fermé par un couvercle B muni d'une ouverture A. Une décomposition a lieu, des vapeurs rutilantes et de l'oxygène se dégagent, il reste pour résidu de la baryte caustique.

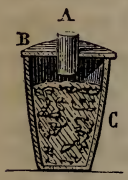

Fig. 164.

Dans cette opération, on préfère l'azotate de baryte à tout autre sel de baryum, parce qu'il attaque peu le creuset en fondant. On fait usage de porcelaine pour éviter que la baryte ne se mêle à la matière du creuset.

Industriellement, on fabrique l'hydrate de baryte en calcinant du carbonate de baryte avec du charbon dans un four à réverbère. Une décomposition se produit, de l'oxyde de carbone se dégage en brûlant à une température élevée, et on trouve pour résidu dans le four un mélange de baryte caustique, de charbon et de carbonate de baryte non décomposé. Ce dernier entre pour 25 pour cent dans le produit. La matière pulvérisée est ensuite introduite dans de l'eau chaude où la baryte caustique se dissout, tandis que le carbonate de baryte et le charbon se déposent. La lessive de baryte abandonnée à elle-même donne, par le refroidissement, l'hydrate de baryte sous forme de masse cristalline. En Angleterre, où le carbonate de baryte naturel est abondant, on introduit dans les fours un mélange de 100 parties de carbonate de baryte avec 10 à 15 parties de houille sèche.

892. **Propriétés de la baryte.** — La baryte caustique est grisâtre, probablement parce qu'elle est associée à une matière étrangère; elle a l'aspect caverneux; exposée à l'air, elle se délite et se transforme, sous l'influence de l'acide carbonique de

l'air, en une matière blanche qui est du carbonate de baryte insoluble dans l'eau, tandis que la baryte y est soluble. Lorsqu'on arrose avec un peu d'eau un morceau de baryte caustique, il se développe une chaleur si considérable que l'eau entre en vapeur en produisant l'effet d'un fer rouge plongé dans ce liquide : 1 partie d'eau avec 9 de baryte donnent lieu à une incandescence. Lorsqu'on filtre la liqueur, on a une dissolution qui cristallise très-vite et même se prend en masse. La baryte est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide : 100 parties d'eau absorbent 5 de baryte à froid et 33 à chaud. Quand on filtre la dissolution, on obtient sur le filtre un dépôt cristallisé d'hydrate de baryte représenté par la formule $BaO,10HO$. L'hydrate de baryte se dissout dans 20 fois son poids d'eau à chaud et 10 fois à froid. Il faut éviter de filtrer une dissolution de baryte lorsqu'elle est encore chaude, parce que la base se solidifierait sur le filtre.

Les cristaux de baryte soumis à la chaleur abandonnent les $\frac{9}{10}$ de leur eau de cristallisation, et laissent de la baryte correspondant à la chaux caustique; mais tandis que l'hydrate de chaux ne fond pas, l'hydrate de baryte entre en fusion par la chaleur.

Une dissolution de baryte exposée au contact de l'air se trouble en absorbant de l'acide carbonique, ce qui donne lieu à du carbonate de baryte insoluble dans l'eau. On peut constater le fait en soufflant de l'air venant des poumons, à l'aide d'un tube de verre, dans l'eau de baryte.

La baryte est une base très-énergique qui se combine facilement aux acides pour former des sels.

893. **Usages de la baryte.** — Autrefois la baryte n'était qu'un réactif propre à décéler la présence de l'acide sulfurique. Aujourd'hui elle fait partie des produits commerciaux, parce qu'elle est employée dans certaines fabriques de sucre pour séparer le sucre cristallisable d'avec la mélasse, qui ne l'est pas. Par exemple, lorsque dans une dissolution de sucre on ajoute de la baryte, on obtient du sucrate de baryte insoluble, qui peut ensuite être décomposé par un courant d'acide carbonique. Cette expérience a donné lieu à une méthode de séparation des mélasses dans la fabrication du sucre de betterave. En effet, lorsqu'on mêle avec des mélasses brutes une lessive de baryte concentrée marquant 30° à l'aréomètre Baumé, la matière se prend en masse; lavée et filtrée pour en séparer les sels étrangers, elle forme un dépôt de sucrate de baryte insoluble. Si l'on met cette matière en suspension dans l'eau et si l'on y fait passer un courant d'acide carbonique, il se produit un précipité de carbonate de

baryte insoluble, et le sucre purifié reste en dissolution ; il suffit de le faire cristalliser. Mais cette méthode n'est applicable que lorsque les mélasses sont à bas prix. On s'en est servi sur une grande échelle en Russie. Le carbonate de baryte engendré peut servir de nouveau en lui faisant subir une calcination convenable. Il a l'inconvénient d'être vénéneux, comme les autres sels de baryte. On en fait usage sous forme de pâtes pour empoisonner les rats. La baryte entre comme fondant dans la préparation des verres à vitre. On se sert quelquefois des cristaux de baryte pour purifier les eaux séléniteuses employées dans les chaudières à vapeur. En médecine, on a employé un mélange d'huile d'olive et de baryte contre les dartres.

BIOXYDE DE BARYUM ($BaO^2 = 84,50$)

894. **Préparation.** — Lorsque, dans un tube de porcelaine BC rempli de baryte, chauffé au rouge sombre (fig. 165), on fait passer un courant d'air sec ou d'oxygène, on transforme la baryte en bioxyde de baryum analogue au bioxyde de manganèse. Si alors

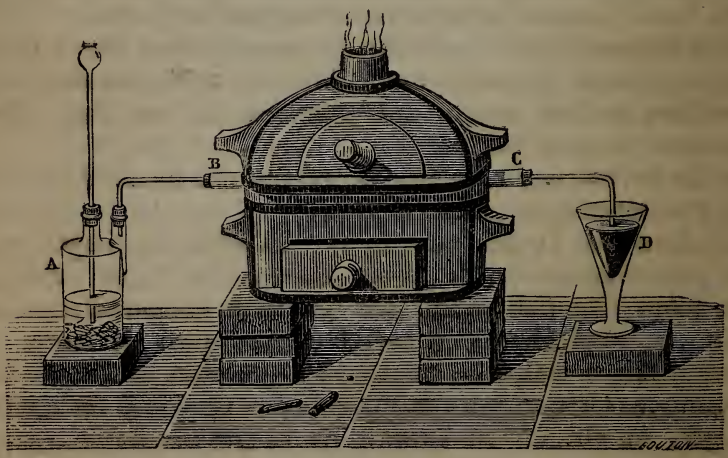

Fig. 165.

on chauffe au rouge vif ce bioxyde, on obtient un dégagement d'oxygène et il reste de la baryte. Par ce procédé, il serait possible d'obtenir alternativement du bioxyde de baryum, de l'oxygène et de la baryte. On aurait là une source d'oxygène ; mais au bout de quinze à vingt expériences, la baryte perd la propriété d'absorber l'oxygène. La découverte de ces faits est due à M. Boussingault.

895. **Propriétés du bioxyde de baryum.** — Le bioxyde de baryum est un oxyde singulier, qui, traité par l'acide sulfurique, donne lieu à un dégagement d'oxygène présentant la propriété de l'ozone. Mis en contact avec l'acide chlorhydrique, il forme du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$?

896. **Usages du bioxyde de baryum.** — Le bioxyde de baryum a été indiqué comme une source d'oxygène. Jusqu'ici, il a peu d'importance.

SULFATE DE BARYTE ($BaO,SO^3 = 116,50$)

897. **Historique.** — Le sulfate de baryte, appelé *spath pesant* à cause de sa densité qui est 4,5, se rencontre dans la nature, tantôt cristallisé et tantôt amorphe; quelquefois il est transparent ou translucide; c'est ordinairement avec les sulfures de plomb, de mercure ou d'antimoine, qu'il se trouve mélangé. Dans la Lozère, il existe des montagnes de sulfate de baryte.

898. **Préparation.** — Artificiellement on fait du sulfate de baryte en traitant le carbonate de baryte par l'acide sulfurique. Ordinairement, dans les fabriques d'acide sulfurique, on condense les vapeurs de cet acide dans des bonbonnes renfermant du carbonate de baryte.

899. **Propriétés du sulfate de baryte.** — Le sulfate de baryte est insoluble dans l'eau et dans les acides; mais il est soluble dans l'acide sulfurique concentré.

900. **Séparation de la céruse et du sulfate de baryte.** — Dans les arts, le sulfate de baryte se rencontre toujours dans le blanc de céruse; c'est pour cet usage qu'on en consomme 20 à 25 millions de kilogrammes. Il n'existe pas actuellement de céruse (carbonate de plomb) sans sulfate de baryte. Sa présence n'est pas nuisible si l'on ne dépasse pas 20 à 25 pour cent. Seul, le sulfate de baryte ne pourrait pas servir en peinture, parce qu'il ne couvre pas assez; néanmoins le mélange de céruse et de sulfate de baryte est une fraude. Pour constater la présence du sulfate de baryte dans la céruse, on s'appuie sur ce principe que le sulfate de baryte est insoluble dans l'acide azotique, tandis que le carbonate de plomb y est soluble. Cela posé, on pèse quelques grammes de céruse, puis on verse dessus de l'acide azotique; le carbonate de plomb se dissout, tandis que le sulfate de baryte se

précipite. On filtre la liqueur et on pèse le précipité; il est facile ensuite d'en déduire la proportion du mélange.

901. **Usages du sulfate de baryte.** — Le sulfate de baryte entre aujourd'hui dans la fabrication de la céruse et dans la préparation des couleurs vertes destinées à remplacer les verts à base de cuivre et d'arsenic. C'est avec lui qu'on prépare le *vert anglais,* qui est un mélange d'azotate de plomb, de bleu de Prusse, d'un peu de bichromate de potasse et de sulfate de baryte. Associé à l'oxyde de zinc, il entre dans les pâtes qui servent à l'apprêt des tissus de coton et de lin. Dans l'impression des papiers peints et des indiennes, on fait usage du sulfate de baryte comme blanc inaltérable. C'est avec le sulfate de baryte naturel qu'on prépare le sulfure de baryum, qui est l'origine de presque tous les sels de baryte des laboratoires.

AZOTATE DE BARYTE ($BaO,AzO^5 = 130,50$)

902. **Préparation.** — Il suffit, pour préparer ce sel, de verser de l'acide azotique sur du sulfure, du chlorure de baryum ou sur du carbonate de baryte, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide carbonique, selon la nature des corps. On évapore ensuite la liqueur, qui abandonne des cristaux octaédriques d'azotate de baryte incolore.

903. **Usages de l'azotate de baryte.** — L'azotate de baryte est le corps spécial qui donne la baryte des laboratoires. On l'emploie comme réactif de l'acide sulfurique quand on ne peut pas recourir au chlorure de baryum. Les artificiers produisent un feu vert en faisant un mélange de 8 parties d'azotate de baryte, 3 de soufre et 7 de chlorate de potasse.

CARBONATE DE BARYTE ($BaO,CO^2 = 98,50$)

904. **Historique.** — Les minéralogistes donnent le nom de *withérite* à un minéral blanc qui est du carbonate de baryte.

Artificiellement on l'obtient en traitant une dissolution de chlorure de baryum ou d'azotate de baryte par du carbonate de potasse ou de soude; il se forme un dépôt de carbonate de baryte, et il reste dans la liqueur du chlorure de potassium ou de sodium, ou un azotate : il suffit alors de filtrer et de dessécher la matière.

905. **Propriétés du carbonate de baryte.** — Le carbonate

de baryte fond à la température du rouge blanc, puis il se décompose.

906. **Usages du carbonate de baryte.** — Le carbonate de baryte sert à la préparation de presque tous les sels de baryte et de la baryte caustique. Il est vénéneux.

CHLORATE DE BARYTE ($BaO,ClO^5+HO=161$)

907. **Préparation.** — Pour avoir du chlorate de baryte, il suffit de traiter une dissolution de baryte par de l'acide chlorique. On recueille, après l'évaporation de la liqueur, des cristaux hydratés de chlorate de baryte solubles dans l'eau froide.

908. **Usages du chlorate de baryte.** — On a proposé le chlorate de baryte pour produire des flammes vertes ; mais ce sel coûte encore trop cher.

SULFURE DE BARYUM ($BaS=84,50$)

909. **Préparation.** — On obtient le sulfure de baryum en calcinant dans un creuset un mélange de sulfate de baryte et de charbon en poudre en léger excès, après l'avoir malaxé avec un peu d'huile; il se produit du sulfure de baryum mêlé de sulfate non décomposé ; la matière dissoute est ensuite filtrée, le sulfate de baryte insoluble reste sur le filtre, tandis que le sulfure passe en dissolution avec une couleur jaunâtre. Si l'on abandonne la liqueur à elle-même, de l'oxyde de baryum se régénère et se mêle au sulfure; on a alors de l'oxysulfure de baryum qui se précipite par le refroidissement.

910. **Usages du sulfure de baryum.** — Le sulfure de baryum sert à la préparation du chlorure de baryum et de l'azotate de baryte.

CHLORURE DE BARYUM ($BaCl+2HO=122$)

911. **Préparation.** — On verse de l'acide chlorhydrique sur du sulfure de baryum tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique ; on obtient ainsi une dissolution de chlorure de baryum qui donne des cristaux par l'évaporation :

$$BaS+HCl=BaCl+HS.$$

912. **Propriétés du chlorure de baryum.** — Le chlorure de baryum cristallise sous la forme cubique. Soumis à l'action de la chaleur, ses cristaux décrépitent, comme le chlorure de sodium, en abandonnant l'eau de cristallisation ; ils fondent sans se décomposer.

913. **Usages du chlorure de baryum.** — Le chlorure de baryum est le réactif principal de l'acide sulfurique et des sulfates solubles. La plus faible quantité d'un sulfate en dissolution dans l'eau forme avec lui un précipité. Dans l'industrie, on fait quelquefois usage du chlorure de baryum pour précipiter les sels qui entrent dans les eaux des chaudières à vapeur, et, par suite, pour empêcher les incrustations. En médecine, on l'a employé dans les maladies scrofuleuses. A haute dose, c'est un poison.

CARACTÈRES DES SELS DE BARYTE

Les sels de baryte en dissolution sont toujours précipités par l'acide sulfurique à l'état de sulfate ; mais pour éviter une cause d'erreur, il faut toujours rendre la liqueur fortement acide et l'étendre d'eau suffisamment. Par exemple, dans une dissolution d'azotate de baryte, si l'on ajoute un excès d'acide azotique, on précipite l'azotate de baryte, parce que ce sel est insoluble dans de l'acide azotique concentré ; mais si on étend d'eau la liqueur, le précipité se redissout : de l'acide sulfurique ajouté alors goutte à goutte donne de nouveau un précipité.

Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, précipitent les sels de baryte à l'état de carbonates insolubles ; mais l'ammoniaque pure, exempte de carbonate d'ammoniaque, ne produit pas de précipité.

L'acide hydrofluosilicique donne avec les sels de baryte un précipité gélatineux transparent.

Les sels de baryte colorent en jaune verdâtre la flamme de l'alcool.

STRONTIUM (Sr=43,75)

914. **Historique.** — Le strontium est plus rare que le baryum. C'est un métal de couleur jaune. Combiné avec l'oxygène, il forme l'*oxyde de strontium* ou la *strontiane,* qui donne naissance à tous les sels de strontiane. Le strontium n'existe pas à l'état métallique dans la nature ; mais dans les terrains volcaniques de la Sicile et

dans le terrain parisien on le rencontre sous la forme de sulfate de strontiane en combinaison avec le sulfate de chaux et le sulfate de baryte.

915. **Préparation.** — On obtient le strontium par les procédés qui servent à la préparation du baryum.

OXYDE DE STRONTIUM ou STRONTIANE

($SrO = 51,75$)

916. **Préparation.** — On calcine dans un creuset de porcelaine de l'azotate de strontiane ou un mélange de carbonate de strontiane et de charbon ; on dissout ensuite la matière dans l'eau ; on filtre la liqueur et on la concentre.

917. **Propriétés.** — La strontiane est une matière grise, caverneuse. Comme la baryte, elle développe de la chaleur lorsqu'on la met en contact avec l'eau. A l'état d'hydrate, elle renferme 10 équivalents d'eau ; mais lorsqu'elle a été calcinée, elle n'en conserve qu'un. Semblable à la baryte, avec laquelle elle est isomorphe, elle se change en bioxyde de strontium lorsqu'on fait arriver un courant d'oxygène dans sa dissolution ; mais elle se distingue de la baryte parce qu'à l'état anhydre elle n'absorbe pas directement l'oxygène.

918. **Usages de la strontiane.** — L'oxyde de strontium n'a pas d'usage spécial. Il n'est pas vénéneux comme la baryte.

AZOTATE DE STRONTIANE ($SrO, AzO^5 = 105,75$)

919. **Préparation.** — On obtient l'azotate de strontiane en décomposant le sulfure de strontium ou le carbonate de strontiane par de l'acide azotique étendu ; il se forme de l'azotate de strontiane, qui cristallise en octaèdres réguliers.

920. **Propriétés.** — L'azotate de strontiane est assez soluble dans l'eau froide ; il est très-soluble dans l'eau chaude. Cristallisé à basse température, il conserve 5 équivalents d'eau ; mais lorsque les cristaux se sont formés à une température élevée, il est anhydre. Ce sel est insoluble dans l'alcool. A l'aide de ce caractère, on peut séparer l'azotate de strontiane de l'azotate de chaux, qui est soluble dans l'alcool. L'azotate de strontiane est décomposable par la chaleur ; il laisse pour résidu de la strontiane.

921. **Usages de l'azotate de strontiane.** — L'azotate de strontiane est le seul sel de strontium en usage. Dans la pyro-

technie on en consomme un peu pour produire les feux de Bengale ou feux rouges. Ordinairement ces feux sont formés par un mélange de 8 parties d'azotate de strontiane, 3 parties de soufre, 7 de chlorate de potasse et 0,25 de noir de fumée.

SULFATE DE STRONTIANE ($SrO,SO^3 = 107,75$)

922. **Historique.** — Le sulfate de strontiane est désigné en minéralogie sous les noms de *strontiane sulfatée* ou *célestine*. C'est un sel incolore qui existe avec le soufre brut dans les solfatares de la Sicile et dans les carrières à plâtre des environs de Paris.

923. **Usages du sulfate de strontiane.** — Avec ce sel on fait le sulfure de strontium en le calcinant avec du charbon dans un creuset, et c'est à l'aide de ce sulfure qu'on prépare les autres sels de strontiane.

CARBONATE DE STRONTIANE ($SrO,CO^2 = 73,75$)

924. **Historique.** — Le carbonate de strontiane, qu'on appelle *strontiane carbonatée, strontianite,* se trouve en petite quantité dans la nature; il cristallise en prismes droits. Sa densité est 3,65. Comme le carbonate de baryte, ce sel se décompose par la chaleur en strontiane et en acide carbonique. Il est insoluble dans l'eau. Artificiellement on le produit en traitant un sel de strontium par un carbonate alcalin.

925. **Usages du carbonate de strontiane.** — Le carbonate de strontiane sert à préparer les autres sels de strontiane.

SULFURE DE STRONTIUM ($SrS = 59,75$)

926. **Préparation.** — On décompose le sulfate de strontiane par le charbon en chauffant le mélange dans un creuset.

927. **Usages.** — Le sulfure de strontium ne sert qu'à la préparation des autres sels de strontiane.

CHLORURE DE STRONTIUM ($SrCl + 6HO = 133,25$)

928. **Préparation.** — Le chlorure de strontium s'obtient soit en décomposant le sulfure de strontium par l'acide chlorhydrique,

soit en faisant passer un courant de chlore sur de la strontiane, soit enfin en traitant le carbonate de strontiane par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi calciner dans un creuset un mélange de sulfate de strontiane et de chlorure de calcium; une décomposition a lieu, il se forme du chlorure de strontium soluble dans l'eau et du sulfate de chaux beaucoup moins soluble; on jette le mélange dans l'eau, on filtre la liqueur et on la fait évaporer et cristalliser.

929. **Propriétés du chlorure de strontium.** — Le chlorure de strontium cristallise dans l'eau en aiguilles sous forme d'un prisme à six pans, avec 6 équivalents d'eau; desséché par la chaleur, il perd son eau et devient anhydre. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool; mais la solution se fait mieux à chaud qu'à froid. Mêlé à l'alcool, le chlorure de strontium donne une flamme rouge; le chlorure de baryum, dans les mêmes conditions, produit une flamme verte à peine visible. L'effet est plus apparent lorsqu'on dissout les deux sels dans du sulfure de carbone. Pour éviter toute erreur il ne faut pas oublier que certains sels de lithine colorent en rouge la flamme de l'alcool.

930. **Usages du chlorure de strontium.** — Le chlorure de strontium n'a pas d'usage. Il n'est pas vénéneux, comme le chlorure de baryum.

CARACTÈRES DES SELS DE STRONTIANE

Les réactifs propres à reconnaître les sels de strontiane sont sensiblement les mêmes que ceux des sels de baryte. L'acide sulfurique et les sulfates solubles donnent avec les sels de strontiane un précipité blanc de sulfate de strontiane à peine soluble dans les acides. Lorsque la liqueur est très-étendue, il faut l'agiter longtemps avant que le dépôt ne se forme, tandis qu'avec les sels de baryte, le précipité a lieu immédiatement. Les sels de strontiane en solution concentrée exigent encore quelque temps avant de produire un précipité avec l'acide sulfurique concentré.

931. **Distinction des sels de baryte et de strontiane.** — Pour distinguer un sel de baryte d'un sel de strontiane, il suffit d'avoir une dissolution de sulfate de strontiane. On met dans deux verres du sulfate de strontiane, puis on verse dans l'un d'eux un sel de baryte en dissolution, un précipité a lieu aussitôt; on verse dans l'autre un sel de strontiane supposé pur; il ne doit se produire aucun trouble, puisqu'un sel de strontiane ne précipite pas par le sulfate de strontiane. Si un précipité avait lieu, c'est que le sel contiendrait de la baryte.

L'acide hydrofluosilicique donne un précipité avec les sels de baryte et n'en donne pas avec les sels de strontiane. Le bichromate de potasse précipite les sels de baryte et ne précipite que lentement les sels de strontiane.

MAGNÉSIUM (Mg = 12)

932. **Historique.** — Le magnésium n'existe pas dans la nature à l'état métallique, mais sous la forme de sels et d'oxyde; il est plus répandu que le baryum et le strontium. On le rencontre associé à la chaux dans la craie : par exemple, la dolomie est un carbonate de chaux et de magnésie. Combiné avec la silice, il constitue le talc, la stéatite, l'asbeste ou l'amiante, l'écume de mer dont on fait des pipes. Tous ces composés sont des silicates de magnésie. Les eaux de la mer sont une source de magnésium à l'état de chlorure.

Les végétaux s'assimilent la magnésie; on trouve en effet dans les graines plus de magnésie que de chaux.

933. **Préparation du magnésium.** — En général on traite, à l'aide de la chaleur, le chlorure de magnésium par le sodium; une décomposition a lieu, il se forme du chlorure de sodium soluble dans l'eau et du magnésium insoluble. Il suffit de dissoudre la matière et de dessécher le résidu.

Dans les arts, on opère de la manière suivante : on purifie d'abord le chlorure de magnésium en le dissolvant dans du chlorhydrate d'ammoniaque et en faisant ensuite évaporer la liqueur. Cela fait, on mélange 6 parties de chlorure de magnésium avec 1 partie de chlorure de potassium, 1 partie de fluorure de calcium et 1 partie de sodium; on chauffe au rouge la matière dans un creuset de terre fermé hermétiquement par un couvercle. Une décomposition a lieu, le sodium s'empare du chlore en présence du fluorure de calcium, qui agit comme fondant et comme modérateur de la réaction. Pendant la calcination, on entend un bruit sourd dû à la réaction. Vers la fin de l'opération, on introduit dans le creuset un peu de chlorure de calcium pour refroidir le composé; on agite ensuite le mélange avec un ringard pour rassembler à la surface le magnésium. Souvent de l'hydrogène brûle avec la couleur du phosphore, parce que, dans la réaction, il y a des phosphates qui se décomposent. Le métal brut est de nouveau fondu dans le même creuset avec les mêmes matières, seulement on ajoute un peu plus de fluorure de calcium, afin que la scorie soit alors moins fusible que le métal; on le distille ensuite pour le purifier.

934. **Propriétés.** — Le magnésium est le plus léger de tous les métaux en usage. Sa densité est 1,75 ; il est moins lourd que le bois imbibé d'eau. Peu altérable à l'air, il est fusible, ductile et volatil ; réduit en poudre, il est très-oxydable. Le magnésium en fil brûle au contact d'une flamme, même d'une bougie, en produisant la lumière la plus intense.

935. **Usages du magnésium.** — Le magnésium est un métal blanc encore peu employé ; il ne sert guère jusqu'ici qu'à éclairer les fonds obscurs, lorsqu'on veut photographier sans le secours du soleil les cavernes et les lieux sombres. A cause de sa légèreté, il pourra rendre de grands services à l'industrie.

COMBINAISONS DU MAGNÉSIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le magnésium forme avec l'oxygène un composé appelé *magnésie.*

MAGNÉSIE ($MgO = 20$)

936. **Historique.** — La nature renferme de la magnésie hydratée que les minéralogistes appellent *brucite.* Ce qui distingue cette magnésie de la magnésie artificielle, c'est que la brucite ne se carbonate pas à l'air, tandis que la magnésie artificielle se transforme en carbonate.

937. **Préparation de la magnésie.** — On prend de la magnésie blanche des pharmaciens, qui est un composé de carbonate de magnésie et d'hydrate de la même base ; on la lave bien : pour cela, on la met dans de l'eau distillée, on l'agite et, après le repos, on décante l'eau ; on recommence cette opération plusieurs fois pour enlever les sels ammoniacaux qui peuvent se trouver dans cette magnésie. Cela fait, on jette la magnésie sur un filtre, puis on la fait sécher ; enfin on la calcine au rouge dans un creuset. On ne doit calciner que faiblement la magnésie, parce qu'autrement elle n'a pas tant d'action, surtout lorsqu'on veut l'employer à la place de la potasse.

938. **Propriétés de la magnésie.** — La magnésie est un corps blanc, toujours en poudre divisée ; dans le commerce, on lui donne souvent la forme d'une brique. Elle est réfractaire, infusible et insoluble dans l'eau : 5,000 parties d'eau dissolvent 1 partie de magnésie. Sa réaction est alcaline. Quand on met un peu de magnésie dans l'eau, celle-ci bleuit le tournesol, parce

que la magnésie n'est pas complétement insoluble dans l'eau. La magnésie est une base très-énergique, ayant une saveur amère qui lui a fait donner le nom de *terre amère.*

939. **Usages de la magnésie.** — La magnésie, à dose très-petite, sert comme purgatif pour dissiper les aigreurs d'estomac, c'est-à-dire pour saturer les acides qui se développent dans les mauvaises digestions. C'est le contre-poison des acides forts, et particulièrement de l'acide arsenieux, avec lequel il fait un sel insoluble. Dans les empoisonnements par l'acide arsenieux, il ne faut pas employer le carbonate de magnésie à la place de la magnésie, parce que ce sel est sans effet sur l'acide arsenieux.

Dans l'impression, on a recours à la magnésie lorsqu'on veut, par exemple, faire virer la couleur de l'orseille au violet. Sous l'influence des acides, l'orseille devient rouge; pour lui donner le ton bleuté, on est obligé de faire entrer dans le bain un alcali tel que de la potasse, de la chaux, de la magnésie. En 1842, on a commencé à imprimer une dissolution d'orseille et à la faire virer au violet en passant le tissu dans une dissolution de chaux; mais lorsqu'il s'agit d'imprimer à la fois sur un tissu des violets d'orseille, des rouges cochenille et des verts au prussiate, une difficulté apparaît. Avec les alcalis ordinaires tels que la chaux, la potasse, le rouge cochenille devient cramoisi et le vert disparaît. Si l'on remplace, au contraire, la chaux par la magnésie, on peut imprimer et vaporiser le tissu sans inconvénient. On a proposé de faire avec la magnésie des creusets qui résistent aux températures les plus élevées, comme la chaux.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM ($MgCl = 47,5$)

940. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on fait le chlorure de magnésium en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique, en concentrant la liqueur et en la laissant évaporer. On obtient ainsi des aiguilles incolores et déliquescentes de chlorure de magnésium hydraté. Dans les arts, on retire le chlorure de magnésium des eaux mères des marais salants où il existe en quantité considérable. On enlève d'abord le sulfate de soude par le procédé de M. Balard, puis on fait évaporer les eaux lorsqu'elles ont laissé déposer le chlorure de potassium; on a ainsi le chlorure de magnésium.

941. **Propriétés du chlorure de magnésium.** — Le chlorure de magnésium est très-déliquescent; il est soluble dans l'eau. Évaporé à sec, il laisse dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique.

942. **Usages du chlorure de magnésium.** — Le chlorure de

magnésium, qui existe en si grande abondance dans les eaux de la mer, peut devenir une source féconde de magnésie et d'acide chlorhydrique pour les pays qui sont privés de cet acide. On l'emploiera également à la préparation du magnésium, lorsque ce métal aura reçu des applications suffisantes. En médecine, on en fait usage comme purgatif. C'est un sel très-amer.

CARBONATES DE MAGNÉSIE

943. **Historique.** — Le carbonate de magnésie existe dans la nature, le plus souvent en masse compacte, quelquefois cependant en cristaux de forme rhomboédrique. Combiné avec le calcaire, il constitue la *dolomie,* qui est un carbonate double de chaux et de magnésie représenté par la formule CaO,CO^2+MgO,CO^2. On connaît plusieurs carbonates de magnésie, parmi lesquels on remarque le *carbonate neutre de magnésie* MgO,CO^2, le *bicarbonate de magnésie* $MgO,(CO^2)^2$ et la *magnésie blanche des pharmaciens* ou l'*hydrocarbonate de magnésie* $(MgO)^4,(CO^2)^3+2HO$.

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE ($MgO,CO^2=42$)

944. **Préparation.** — On fait évaporer une dissolution de bicarbonate de magnésie au contact de l'air; l'excès d'acide carbonique s'en va et il reste du carbonate de magnésie. Ce sel a une réaction alcaline.

BICARBONATE DE MAGNÉSIE ($MgO(CO^2)^2=64$)

945. **Préparation.** — Il suffit de faire arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau contenant du carbonate de magnésie pour donner naissance à du bicarbonate de magnésie; mais la dissolution, évaporée à l'air, perd son excès d'acide carbonique. Par la cristallisation, on obtient un carbonate de magnésie hydraté qui a pour formule MgO,CO^2+3HO.

946. **Propriétés.** — Le bicarbonate de magnésie est soluble dans l'eau comme le bicarbonate de chaux. C'est à cause de cela qu'on le rencontre dans certaines eaux minérales et dans les eaux de la mer.

MAGNÉSIE BLANCHE DES PHARMACIENS ou HYDROCARBONATE DE MAGNÉSIE ($(MgO)^4,(CO^2)^3+4HO=182$)

947. **Préparation.** — On fait bouillir une dissolution de sulfate de magnésie avec un léger excès de carbonate de potasse; une décomposition se produit, il se forme un dépôt de carbonate de magnésie et de magnésie, le sulfate de potasse reste en dissolution. Pour donner à la magnésie un aspect léger, on opère sur une dissolution bouillante et on recueille le carbonate de magnésie sur des corbeilles munies de filtres en toile. Si l'on opérait à froid, il resterait dans la liqueur une quantité considérable de bicarbonate de magnésie. En réalité, la magnésie blanche des pharmaciens est un mélange de carbonate de magnésie et de magnésie.

En Angleterre, on prépare la magnésie des pharmaciens en calcinant la dolomie, qui est un carbonate de chaux et de magnésie. Lorsque la calcination a eu lieu, on pulvérise la matière et on l'introduit dans un cylindre de fonte dans lequel on fait arriver de l'eau de Seltz ou de l'eau chargée d'acide carbonique. L'acide en excès dissout le carbonate de magnésie; on ajoute alors une dissolution de potasse, qui précipite la magnésie sous forme de gelée; on sépare la chaux qui est en dissolution, puis on fait passer un courant de vapeur d'eau sur la magnésie : l'excès d'acide carbonique se dégage, il reste du carbonate de magnésie sans trace de chaux.

948. **Usages du carbonate de magnésie.** — Le carbonate de magnésie ou la magnésie des pharmaciens se vend comme purgatif sous forme de gros pains rectangulaires blancs, très-légers. C'est une terre qui happe à la langue et n'a pas de goût; elle absorbe les acides de l'estomac. Comme laxatif, on lui préfère la magnésie. Dans l'impression, on commence à l'employer, surtout pour le genre *lapis*.

Pendant quarante ans, les agriculteurs français et anglais ne firent point usage de la dolomie en agriculture, parce qu'ils étaient convaincus, sans examen, qu'elle ne jouait aucun rôle utile dans la végétation. Mais M. Boussingault a démontré, par des analyses de plantes, qu'on rencontre de la magnésie dans certains végétaux; il a fait voir que dans le froment il existe souvent du phosphate de magnésie.

Lorsqu'on trouve dans un pays de la dolomie, on peut donc l'uti-

liser comme engrais. Il suffit pour cela de la calciner un peu et de la répandre sur le sol. Le carbonate de chaux très-divisé devient facilement assimilable aux plantes ainsi que l'hydrate de magnésie.

SULFATE DE MAGNÉSIE ($MgO,SO^3+7HO=123$)

949. **Historique.** — Le sulfate de magnésie est appelé *sel de Sedlitz, sel d'Angleterre, sel d'Epsom;* il existe dans la nature, dans les terrains primitifs où coulent des eaux minérales. On explique son origine en remarquant que le sulfate de chaux en dissolution dans l'eau réagit sur le calcaire magnésien, qui constitue le terrain dans lequel on trouve les eaux minérales. Dans les laboratoires, on fait l'expérience de la manière suivante : on filtre une eau chargée de sulfate de chaux sur du calcaire magnésien ; on obtient un liquide renfermant du sulfate de magnésie.

950. **Préparation du sulfate de magnésie.** — On prépare ce sel en calcinant la dolomie, c'est-à-dire un calcaire magnésien. On traite le produit par l'acide sulfurique; il se forme du sulfate de chaux très-peu soluble dans l'eau et du sulfate de magnésie très-soluble, surtout lorsque la dissolution est chaude; la liqueur filtrée et évaporée laisse déposer des cristaux de sulfate de magnésie.

A Epsom, en Angleterre, on fait évaporer l'eau minérale contenant le sulfate de magnésie pour avoir le sel.

Enfin on retire le sulfate de magnésie des eaux mères des salines par les procédés de M. Balard.

951. **Propriétés du sulfate de magnésie.** — Le sulfate de magnésie cristallise, à la température ordinaire, en prismes allongés avec 7 équivalents d'eau. Chauffé au rouge, il perd d'abord son eau de cristallisation, puis il se décompose en acide sulfureux, en oxygène, et en magnésie comme résidu. Ce sel est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud. Il se combine avec les sulfates alcalins : par exemple, un mélange d'une dissolution de sulfate de potasse, de soude ou d'ammoniaque avec du sulfate de magnésie, forme un sulfate double de magnésie et de potasse, de magnésie et de soude, de magnésie et d'ammoniaque. Le sulfate double de magnésie et de potasse se dépose en quantité considérable dans les eaux mères des salines pendant l'évaporation.

952. **Usages du sulfate de magnésie.** — Le sulfate de magnésie, à la dose de 30 à 40 grammes, est un purgatif journellement en usage dans la médecine. Ce sel est la source de tous les composés magnésiens. Les applications du sulfate de magnésie sont limitées à cause de son prix de revient.

TALC

953. **Historique.** — Sous le nom de *talc* on désigne, en général, un silicate hydraté de magnésie, souvent complexe, d'un blanc plus ou moins sale, grisâtre, jaunâtre, verdâtre, onctueux et doux au toucher. Les variétés de talc sont très-nombreuses. On en trouve en France, près de Nantes et de Briançon ; il existe aussi en Suisse, en Bohême, en Ecosse.

954. **Usages du talc.** — Le talc est employé à la fabrication des crayons pastels ; on s'en sert comme fard, pour adoucir la peau, pour dégraisser la soie ; il entre dans le mélange de quelques couleurs, dans l'apprêt des tissus de coton blanc ; on en fait usage pour polir le papier ; les bottiers s'en servent en guise de savon.

CARACTÈRES DES SELS DE MAGNÉSIE

La potasse donne avec les sels de magnésie un précipité de magnésie hydratée, insoluble dans un excès d'alcali. Cependant la présence d'une matière organique peut quelquefois empêcher le précipité de se produire.

L'ammoniaque précipite également la magnésie ; mais le précipité disparaît si l'on ajoute de l'ammoniaque en excès. Lorsque dans une dissolution d'un sel de magnésie on verse du chlorhydrate d'ammoniaque, la potasse ni l'ammoniaque ne précipitent plus la magnésie. Ce caractère est important, parce qu'il permet de rendre la magnésie soluble dans un excès de matières alcalines à l'aide du chlorhydrate d'ammoniaque. Une dissolution d'acide phosphorique ou de phosphate de soude donne toujours un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien dans un sel de magnésie additionné d'un peu d'ammoniaque. Cette réaction est le caractère le plus remarquable des sels de magnésie.

ALUMINIUM (Al = 13,75)

955. **Historique.** — L'aluminium est un métal qui n'est réellement connu que depuis peu d'années. C'est le seul parmi les métaux terreux que l'on emploie à l'état de liberté, quoique s

usages soient encore très-restreints. Le minerai d'aluminium est un des plus abondants de la nature : en effet, l'alumine entre dans la constitution des argiles, des feldspaths, qui sont des silicates doubles d'alumine et d'un alcali ; elle fait partie de l'alun. Mais si les matières d'où on peut retirer l'aluminium sont très-nombreuses, peu cependant servent à son extraction, car il n'est pas possible d'avoir le métal en réduisant l'alumine, c'est-à-dire l'oxyde d'aluminium, par le charbon. En 1827, M. Wœhler obtint pour la première fois de l'aluminium sous forme de petits globules gros comme la tête d'une épingle. Il ne put alors observer les propriétés de ce métal d'une manière convenable. A cette époque, on disait que l'aluminium était oxydable à l'air, qu'il décomposait l'eau ; on exagérait ses propriétés par un défaut de connaissance. En 1854, M. H. Sainte-Claire Deville, reprenant le travail de M. Wœhler, fit voir qu'on pouvait extraire industriellement l'aluminium. La méthode de préparation qu'emploie M. Deville est la même, en principe, que celle de Wœhler ; elle consiste à décomposer le chlorure d'aluminium par le sodium. Une difficulté devait être surmontée, il fallait produire à bas prix le sodium et le chlorure d'aluminium. Dans le principe, M. H. Deville essaya de calciner l'alun ammoniacal pour avoir l'alumine ; mais cet oxyde coûtait cher, car 100 kilogrammes d'alun ne donnent guère plus de 11 pour cent d'alumine. L'alumine étant obtenue, il faisait arriver un courant de chlore sec dans un cylindre de fonte chauffé au rouge sur un mélange d'alumine, de charbon et de sel marin bien desséché. Une décomposition avait lieu, il se formait du chlorure double d'aluminium et de sodium, qui allait se condenser dans une chambre en brique d'où un tube l'amenait dans un récipient. Ce chlorure double d'aluminium et de sodium est employé à l'extraction de l'aluminium.

956. **Préparation de l'aluminium.** — Actuellement on introduit dans un four à réverbère chauffé au rouge blanc un mélange de sodium et de chlorure double d'aluminium et de sodium avec un fondant qui est tantôt du chlorure de sodium, tantôt du spath fluor, quelquefois de la *cryolithe* (fluorure d'aluminium et de sodium découvert dans le Groënland). Une décomposition a lieu, le sodium déplace l'aluminium. Lorsque l'opération est terminée, on fait couler les scories qui surnagent dans le four pour servir dans une autre opération comme fondant. L'aluminium à son tour se rend, à l'état liquide, avec les scories moins fusibles, dans les récipients convenablement disposés. Dès que la masse est refroidie, à l'aide du marteau on sépare le métal des matières étrangères ; on le refond et on le coule dans des lingotières.

Près d'Alais en France, à Salins, est établie une usine qui peut fabriquer de l'aluminium sur une échelle assez considérable. A côté de cet établissement on a découvert, depuis quelques années, un minéral qui fournit de l'alumine en quantité considérable; mais cette matière, qui renferme de 65 à 75 pour cent d'alumine, est unie à de la silice et à des traces d'oxyde de fer, qui pourrait nuire à la préparation du métal. Pour enlever le fer, on fond le minéral réduit en poudre avec du carbonate de soude, on fait ainsi de l'aluminate de soude soluble dans l'eau et du sesquioxyde de fer insoluble. On traite l'aluminate de soude en dissolution par l'acide chlorhydrique, ce qui donne un dépôt d'alumine hydratée qu'on sépare, et une dissolution de chlorure de sodium, qui évaporée sert comme fondant et comme sel :

$$2Al^2O^3,3NaO+3HCl=3(NaCl)+2Al^2O^3+3HO.$$

957. **Propriétés physiques de l'aluminium.** — L'aluminium est un métal blanc-bleuâtre, ductile, malléable, on l'obtient en feuilles minces, à volonté, comme l'or, l'argent, le platine ; il a un éclat terne, il est très-sonore; chauffé, il se refroidit plus lentement que la plupart des métaux. Sa capacité calorifique est très-petite, et son pouvoir réflecteur faible. Il fond au rouge vif. Son point de fusion est entre celui du zinc et celui de l'argent. L'aluminium ne noircit pas au contact de l'hydrogène sulfuré; c'est pourquoi son éclat peut être comparé à celui des métaux précieux. La densité de l'aluminium, qui est 2,56, est la moins considérable après celle du magnésium; c'est à peu près la densité de la porcelaine et du verre. Au point de vue de la fabrication des objets légers, ce caractère est très-avantageux : en effet, un kilogramme d'eau étant pris pour unité, un cube d'aluminium d'un décimètre carré de côté pèse 2 kilog. 56, tandis qu'un cube d'argent de même dimension pèse 10 kilog. 47 et celui de platine 21 kilog. 7. Il existe par conséquent une grande différence de prix entre un vase d'argent et un vase d'aluminium, à cause du poids ; car si le vase d'argent brut coûte 100 francs, le même vase en aluminium ne coûtera que 15 à 16 francs, abstraction faite de la main-d'œuvre.

958. **Propriétés chimiques de l'aluminium.** — L'aluminium s'oxyde à l'air, mais la couche superficielle étant formée, il est très-peu altérable. Pris dans un grand état de division, à une température élevée, il s'oxyde vite. Une feuille d'aluminium brûle avec un vif éclat en formant de l'alumine. Ce métal résiste assez à l'action des acides. Il présente une anomalie : tandis que le cuivre, le mercure, l'argent, sont attaqués par l'acide azotique,

l'aluminium ne l'est pas. L'acide sulfurique le corrode peu; l'acide chlorhydrique, même à froid, l'attaque; le vinaigre mêlé de chlorure de sodium le dissout d'une manière sensible mais lentement. Les dissolutions alcalines le dissolvent aussi. C'est à cause de cette propriété que, si l'on fait bouillir de la potasse ou de la soude dans un vase d'aluminium, il se corrode. Toutefois on peut profiter de cette action pour décaper l'aluminium. Avec un vase de ce métal, on préparerait sans danger les aliments; il n'a pas tout à fait l'inconvénient des vases étamés, qui sont promptement altérés par les acides.

L'aluminium résiste à l'action d'un certain nombre d'agents, parce qu'il n'est pas pur : par exemple, le mercure attaque facilement l'or, l'argent, le cuivre; il forme avec eux des amalgames. L'aluminium, au contraire, ne se combine pas ainsi avec le mercure, il est préservé du contact par une couche d'oxyde; mais lorsque la couche a été enlevée, il s'amalgame : on constate le fait en grattant le métal dans une cuve à mercure, immédiatement une combinaison a lieu. On produit aussi une amalgamation lorsqu'on plonge l'aluminium dans une liqueur acide renfermant du sublimé corrosif.

L'aluminium est difficile à souder. On a essayé de le souder à l'aide du zinc; mais la soudure n'est pas solide, parce que l'oxyde qui s'est formé à la surface du métal n'est pas dissous. On ne réussit pas mieux quand on fait usage, pour la soudure, d'un mélange de résine, de sel ammoniac ou de borax; le métal se dissout très-difficilement dans ces matières. Il y a quelques années, on a voulu le souder à l'aide d'un alliage formé de 90 de zinc, 6 d'aluminium et 4 de cuivre; cette soudure appliquée avec un fer en aluminium, réussit bien. On gratte à vif le métal avec de la résine, puis on soude les parties en ayant soin de les chauffer.

959. **Usages de l'aluminium.** — L'aluminium entre aujourd'hui dans la bijouterie. A cause de sa légèreté, on en fait des pièces d'arpentage, des tubes, des lunettes marines, des longues-vues, des vases d'ornement. Le bronze d'aluminium, composé de 90 de cuivre et 10 d'aluminium, se travaille comme le fer; un alliage formé de 95 de cuivre et 5 d'aluminium a la couleur de l'or, il sert à faire des cuillers. La dureté du bronze d'aluminium a donné l'idée d'en faire des coussinets et même des armes à feu. Il est probable que l'aluminium ne servira jamais dans l'économie domestique à cause des inconvénients qu'il présente lorsqu'il est en contact avec le sel marin; mais il y a une foule d'applications dans lesquelles il pourra jouer un rôle utile.

COMBINAISON DE L'ALUMINIUM AVEC L'OXYGÈNE

L'aluminium se combine avec l'oxygène et forme l'*oxyde d'aluminium* appelé *alumine* : Al^2O^3.

ALUMINE ($Al^2O^3 = 51,34$)

960. **Historique.** — L'alumine est très-répandue dans la nature sous la forme d'argile, de kaolin, de roches feldspathiques et granitiques. Elle se présente à l'état cristallisé et à l'état amorphe. A l'état cristallisé, elle constitue le *corindon hyalin,* si toutefois elle est incolore et transparente ; lorsqu'elle est colorée en rouge ou en rose, elle porte le nom de *rubis oriental.* Sous cette forme, elle est très-rare et très-chère, elle est plus précieuse que le diamant. Quand elle est colorée en bleu par l'oxyde de chrome, on lui donne le nom de *saphir.* La *topaze* est de l'alumine colorée en jaune par de l'oxyde de fer. Toutes ces pierres précieuses affectent des formes différentes de celle du diamant ; car, tandis que ce dernier à la forme cubique, l'alumine cristallisée est rhomboédrique.

La densité de l'alumine est plus forte que celle du diamant ; elle varie entre 3, 9 et 4. A l'état granulé, l'alumine constitue l'*émeri,* qui est du corindon opaque mêlé d'oxyde de fer. C'est avec ce corps qu'on polit le fer, l'acier, les glaces. Le papier à l'émeri qui sert à nettoyer le fer n'est rien autre chose que du papier sur lequel on a appliqué une couche de colle et d'émeri pulvérisé.

961. **Préparation de l'alumine.** — On prépare l'alumine anhydre en calcinant dans un creuset de l'alun à base d'ammoniaque. Par la chaleur, les éléments de l'alun se décomposent, et il reste de l'alumine qui affecte la forme d'un champignon, lorsqu'on a eu soin de remplir totalement le creuset.

La réaction est simple : l'alun ammoniacal est du sulfate double d'alumine et d'ammoniaque ; par la chaleur, le sulfate d'ammoniaque se volatilise et l'acide sulfurique se décompose en oxygène et en acide sulfureux qui se dégagent ; il reste de l'alumine anhydre.

On obtient l'alumine hydratée en versant dans une dissolution d'alun à base de potasse du carbonate d'ammoniaque ou de l'am-

moniaque. Il se produit un précipité gélatineux d'alumine. On filtre la liqueur et on dessèche le précipité, après l'avoir lavé. Pour avoir de l'alumine anhydre ayant la formule Al^2O^3, il suffit de la calciner.

Avec l'aluminate de soude on peut produire de l'alumine hydratée de la manière suivante : on abandonne à l'air de l'aluminate de soude; l'acide carbonique réagissant, forme du carbonate de soude, qui se dissout dans l'eau ; on a un dépôt d'alumine ayant pour formule Al^2O^3+3HO.

Pour préparer promptement de l'alumine, il suffit de traiter une dissolution d'aluminate de soude par de l'acide chlorhydrique : on obtient un dépôt d'alumine et une dissolution de chlorure de sodium. En filtrant la liqueur, l'alumine reste sur le filtre.

962. **Propriétés physiques de l'alumine.** — L'alumine est une base infusible qui absorbe 15 pour cent de son poids d'eau lorsqu'elle est abandonnée à l'air, à cause de son état de division ; mais par la chaleur, elle s'en sépare.

Ce corps est susceptible de se fondre à la température du chalumeau à gaz, et de devenir, après la fusion, aussi dur que le corindon. Si à l'avance on mêle un oxyde colorant avec de l'alumine, on peut produire des pierres précieuses artificielles, comme l'a fait autrefois M. Gaudin. Par exemple, en fondant de l'alumine avec de l'oxyde de chrome, on reproduit le saphir. On a essayé de faire des rubis en chauffant dans une capsule de platine, pendant huit jours, dans un four à porcelaine, de l'alumine avec de l'acide borique et une matière colorante minérale ; l'acide borique se volatilisant, on obtenait pour résidu de l'alumine ayant la couleur du rubis oriental. MM. H. Sainte-Clair Deville et Caron ont préparé le même produit en remplaçant l'alumine par le fluorure d'aluminium. Ebelmen avait autrefois préparé une autre variété de pierres précieuses en chauffant des mélanges d'alumine et de magnésie. Le *rubis spinel,* qui est un aluminate de magnésie, a été obtenu ainsi par ce chimiste.

963. **Propriétés chimiques de l'alumine.** — L'alumine est un oxyde indifférent qui joue tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide. Combinée à un acide, elle devient une base. Réciproquement, unie à une base, elle fait fonction d'acide. Dans la nature, on trouve l'alumine sous ces deux états : par exemple, dans le rubis spinel, qui est un aluminate de magnésie Al^2O^3,MgO, elle est considérée comme étant un acide; dans le feldspath, qui est un silicate double d'alumine et de potasse, elle remplit le rôle de base.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur de l'alumine à l'état

gélatineux, on engendre le sulfate d'alumine. Si l'on mêle de l'alumine hydratée avec une dissolution de potasse ou de soude, on obtient de l'aluminate de potasse ou de soude.

L'alumine peut devenir *allotropique*, autrement dit, elle perd dans certains cas la propriété de se combiner avec les acides et avec les bases. Par exemple, une dissolution d'alumine soumise pendant un temps très-long à l'ébullition, devient insoluble dans les acides et dans les alcalis; l'acétate d'alumine est susceptible de perdre par l'ébullition son acide acétique et de laisser déposer de l'alumine hydratée insoluble. Cette propriété joue un grand rôle dans l'impression, pour fixer les couleurs. En effet, si l'on applique sur un tissu des couleurs mélangées avec une dissolution d'acétate d'alumine, par la chaleur on obtiendra un composé insoluble.

964. **Usages de l'alumine.** — L'alumine pure est employée pour faire des *laques*, c'est-à-dire des combinaisons d'alumine et d'une matière colorante telle que du campêche, de la cochenille, du fustet, etc. Elle entre dans la composition de l'alun et de tous les sels d'alumine.

CHLORURE D'ALUMINIUM ($Al^2Cl^3 = 133,84$)

965. **Préparation.** — On ne pourrait pas préparer du chlorure d'aluminium en faisant passer un courant de chlore sur de l'alumine à une température élevée, parce que l'oxygène est combiné trop énergiquement avec l'aluminium pour en être chassé par le chlore. Pour effectuer la décomposition, il faut ajouter du charbon, qui s'empare de l'oxygène de l'alumine et aide ainsi à la réaction.

Dans les laboratoires, on fait arriver un courant de chlore (fig. 166) provenant d'un ballon A, lavé en B et desséché en C à l'aide du chlorure de calcium, dans une cornue D contenant un mélange d'alumine et de charbon. On chauffe la cornue fortement. Lorsque la vapeur d'eau contenue dans l'alumine a été évaporée suffisamment, on y adapte un ballon récipient D, pour condenser les vapeurs de chlorure d'aluminium.

966. **Propriétés du chlorure d'aluminium.** — Le chlorure d'aluminium est volatil à une température voisine de 100°; on peut le distiller. En contact avec le sodium, il forme le chlorure double d'aluminium et de sodium. Le chlorure d'aluminium est très-avide d'eau ; il la décompose en formant de l'acide chlorhydrique et de l'alumine.

967. **Usages du chlorure d'aluminium.** — Le chlorure d'alu-

minium servait, il y a quelques années, à la préparation de l'aluminium; mais depuis, ce sel a été remplacé avec succès par le chlorure double d'aluminium et de sodium. La difficulté que présente la fabrication de ce dernier produit tient à la présence de

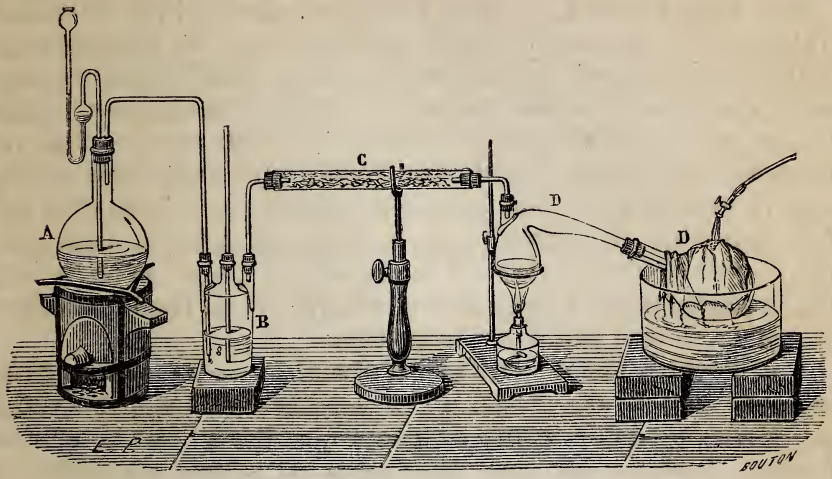

Fig. 166.

l'oxyde de fer, qui communique au chlorure double d'aluminium et de sodium la couleur jaunâtre. Il est très-rare, en effet, de trouver de l'alumine exempte de peroxyde de fer.

FLUORURE D'ALUMINIUM ($Al^2Fl^3 = 84,88$)

968. **Préparation.** — Le fluorure d'aluminium peut s'obtenir en arrosant de l'alumine anhydre avec de l'acide fluorhydrique et en soumettant le mélange desséché à la température rouge dans un tube de charbon revêtu extérieurement de terre réfractaire. On ferme le tube à l'aide de bouchons en charbon. Après l'opération, on trouve des cristaux de fluorure d'aluminium.

Le fluorure d'aluminium se volatilise au rouge blanc; il est insoluble dans l'eau et inattaquable par les acides.

MM. Caron et H. Sainte-Claire Deville ont pu, en faisant agir des vapeurs de fluorures métalliques sur des substances oxygénées fixes ou volatiles, reproduire des espèces minérales telles que le corindon vert, le rubis, le saphir bleu, etc. Ce corps n'a jusqu'ici qu'un intérêt scientifique.

SULFATE D'ALUMINE ($Al^2O^3,3SO^3+18HO=333,34$)

969. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on fait du sulfate d'alumine en versant de l'acide sulfurique sur de l'alumine hydratée. Dans les arts, on calcine de l'argile blanche afin de chasser d'abord l'eau qu'elle contient et afin de transformer l'oxyde de fer qui s'y trouve en peroxyde; on traite ensuite dans des chaudières de plomb l'argile par l'acide sulfurique, puis on dissout la matière dans l'eau : la silice insoluble se dépose et le sulfate d'alumine est recueilli sous la forme gélatineuse. Pour séparer l'oxyde de fer, on ajoute à la liqueur un peu d'oxyde de zinc, qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde. Il est facile de séparer le sulfate de zinc par la cristallisation.

970. **Propriétés du sulfate d'alumine.** — Le sulfate d'alumine est soluble dans l'eau, il l'est à peine dans l'alcool. C'est un sel très-acide, qu'on trouve en petite quantité à l'état de cristaux fibreux. Lorsque sur une dissolution de sulfate d'alumine on verse de la potasse ou un alcali quelconque, en petite quantité, on produit d'abord un sous-sulfate d'alumine; mais si l'alcali entre en excès, le sous-sulfate se décompose, il se forme du sulfate de potasse et de l'aluminate de potasse. On peut obtenir de l'alumine en calcinant le sulfate d'alumine. Ce sel contient toujours du fer sous forme d'oxyde. Pour le constater, on verse dans une dissolution de sulfate d'alumine du prussiate jaune de potasse; on obtient un précipité de bleu de Prusse si la liqueur est acide; mais afin d'éviter une erreur, il faut rendre la liqueur acide par l'acide tartrique, ajouter de l'ammoniaque en excès, puis verser une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque : s'il y a du fer en quantité suffisante, il se fait un précipité noir de sulfure de fer. Lorsqu'il n'y a que des traces de fer, la liqueur prend une teinte verdâtre, et au bout de 24 heures on a un dépôt qu'on peut recueillir et examiner.

971. **Usages du sulfate d'alumine.** — Le sulfate d'alumine est particulièrement employé à la fabrication de l'alun. On le fait entrer dans la pâte à papier pour rendre le papier imperméable à l'eau; on l'emploie de préférence à l'alun à cause de son bas prix. Dans la teinture et dans l'impression, on en fait aujourd'hui une grande consommation comme mordant; mais lorsqu'on veut en faire usage sans sacrifier les fibres de la laine et du coton, il faut lui enlever son excédant d'acide en le mélangeant avec un

peu de carbonate de soude. Sans cette précaution, on s'expose à feutrer la laine, à brûler la fibre textile et à faire virer les couleurs.

ALUNS

972. **Historique.** — On appelle *aluns* des combinaisons doubles de sulfate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, avec des sulfates d'alumine, de sesquioxyde de fer, de manganèse, de chrome, etc. Le *type* des aluns est le sulfate double de potasse et d'alumine, cristallisant avec 24 équivalents d'eau et ayant pour formule

$$Al^2O^3,3SO^3+KO,SO^3+24HO.$$

Plus tard, on fit des aluns ayant les mêmes formes, en remplaçant la potasse KO par la soude, l'ammoniaque, et l'alumine Al^2O^3 par le sesquioxyde de fer Fe^2O^3, le sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3, le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3. Quand on substitue l'ammoniaque à la potasse, on la considère comme formée d'un radical hypothétique AzH^4, uni à l'oxygène.

Les aluns cristallisent sous forme octaédrique, et, dans quelques cas, sous forme cubique; mais un alun octaédrique peut toujours être transformé en alun cubique, si dans la dissolution on ajoute un peu de carbonate de soude. Un alun peut cristalliser lorsqu'il est composé de bases isomorphes. Par exemple, lorsque dans de l'eau saturée d'alun on dépose un cristal d'alun, il s'accroît, surtout si l'on a soin de retourner de temps en temps le cristal sur lui-même. Cet alun étant placé dans une dissolution d'alun de chrome, il s'augmentera d'une nouvelle couche de ce sel, de sorte qu'on aura, après un certains temps, un alun formé de couches transparentes et de couches opaques dues aux deux aluns.

ALUN DE POTASSE ($(KO,SO^3)+(Al^2O^3,3SO^3)+24HO=474,48$)

973. **Préparation.** — On prépare l'alun par plusieurs procédés, selon les localités et la nature des matières premières.

1° *Alun de Rome.* Près de Rome, à la Tolfa, non loin de Civita-Vecchia, on trouve une pierre appelée *alunite* ou *pierre d'alun,* qui peut être regardée comme composée d'alun ordinaire combiné à

un excès d'alumine. Cette pierre diffère de l'alun par 2 équivalents d'acide sulfurique ; c'est un sulfate basique d'alumine uni à du sulfate de potasse :

$$Al^2O^3,SO^3+KO,SO^3.$$

On calcine légèrement la matière, puis on l'abandonne à l'air pendant quelques mois, en contact avec de l'eau ; il se produit des cristaux d'alun de potasse. L'absence d'un excès d'acide et la présence d'un excès d'alumine rendent le sel neutre aux réactifs. L'alun de Rome est coloré en rose pâle par une très-petite quantité de sesquioxyde de fer, qui, par suite de son insolubilité, ne nuit pas dans les opérations de teinture.

2° *Alun d'argile.* On fabrique de l'alun en traitant par de l'acide sulfurique de l'argile préalablement calcinée, ce qui donne du sulfate d'alumine ; puis on fait dissoudre ce sel avec du sulfate de potasse pour avoir l'alun. L'argile est un composé de silice et d'alumine hydratée provenant des roches feldspathiques ; elle a toujours une couleur jaunâtre à cause du fer qu'elle contient ; à l'état de pureté, elle constitue le kaolin. On fait chauffer avec ménagement, dans des bassins doublés de plomb à l'intérieur, de l'argile commune ou du kaolin avec de l'acide sulfurique à 50° Baumé, un dépôt de silice se forme lorsqu'on verse de l'eau sur le mélange, et le sulfate d'alumine se dissout ; on ajoute alors à la liqueur du sulfate de potasse ou d'ammoniaque pour former l'alun, et on fait cristalliser la matière. Cet alun contenant toujours un peu de fer, on est obligé de le faire cristalliser plusieurs fois pour le séparer de l'alun de fer, qui est plus soluble.

3° *Alun de schiste.* On prépare de l'alun dans les localités, comme à Bouxviller, où on fait le sulfate de fer à l'aide des schistes alumineux. Ces schistes étant une combinaison de bisulfure de fer, de matières organiques analogues à de la houille et d'argile, sont soumis à une combustion lente, afin de brûler la matière organisée et de transformer le bisulfure de fer en sulfate de fer, et l'argile en sulfate d'alumine ; cela fait, on dissout le mélange et on obtient un liquide saturé de sulfate de fer et de sulfate d'alumine. Par l'évaporation, le sulfate de fer cristallise en grande partie, il reste une eau mère contenant du sulfate d'alumine mêlé d'un peu de sulfate de fer ; on ajoute alors dans cette eau du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, on agite le liquide et on laisse cristalliser l'alun. Cet alun est ensuite introduit dans des vases à double fond, afin que l'eau qui sert à laver les cristaux puisse entraîner l'oxyde de fer. Enfin on dissout

l'alun dans l'eau bouillante, on abandonne la dissolution dans des cuves de bois, et la cristallisation s'effectue. Il faut de 8 à 15 jours pour que le liquide soit complétement froid. On fait écouler l'eau mère et on casse les blocs d'alun avant de les livrer au commerce. Cet alun n'est pas très-pur.

974. **Propriétés de l'alun.** — L'alun de potasse a une saveur astringente légèrement sucrée. Il est plus soluble à chaud qu'à froid : à 10°, 100 parties d'eau dissolvent 9,2 d'alun; entre 30° et 40°, elles en dissolvent 30,9 ; enfin à 100°, 357 parties.

Exposé à l'air, l'alun s'effleurit lentement. Une dissolution concentrée d'alun dans l'eau bouillante abandonne par le refroidissement des cristaux d'alun octaédrique. Si à cette dissolution on ajoutait du carbonate de potasse jusqu'à ce que le précipité cessât de se dissoudre en totalité, et si on filtrait la liqueur, on aurait, par le refroidissement des cristaux, d'alun cubique exempt de fer. Chauffé dans un creuset, l'alun fond, se boursoufle, abandonne toute son eau ; il porte alors le nom d'*alun calciné*. Si l'on chauffait plus longtemps la matière, l'acide sulfurique se décomposerait, et on aurait pour résidu de l'aluminate de potasse fusible et soluble dans l'eau.

975. **Essai des aluns.** — Pour savoir s'il y a du fer dans un alun, on ajoute à sa dissolution un peu de prussiate jaune de potasse ; la liqueur étant acide, une coloration de bleu de Prusse se produit s'il y a du fer.

On pourrait verser de la noix de galle dans la dissolution d'alun ; elle la colorerait en noir s'il y avait du fer.

L'alun de Rome est exempt de fer parce qu'il est préparé dans une liqueur alcaline en excès. La teinte rosée qu'il possède tient au sesquioxyde de fer précipité, mais qui ne peut nuire.

De la pureté de l'alun dépend le plus souvent la beauté des couleurs en teinture ; car s'il y avait du fer, avec du jaune on produirait une nuance olive, et avec la garance, une couleur puce.

976. **Usages de l'alun.** — L'alun est particulièrement consommé dans la teinture et l'impression comme mordant. L'alun cubique est préféré à l'alun octaédrique pour les couleurs qui se modifient sous l'influence des acides ; c'est à cause de cela que, jusqu'en 1815, on employa exclusivement l'alun de Rome. Mais actuellement que l'on sait convertir l'alun octaédrique en alun cubique par l'addition d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, on ne fait plus de distinction. Cependant il existe une différence entre l'alun cubique et l'alun octaédrique. Une laine chargée d'alun octaédrique soumise à

l'ébullition, finit par perdre, selon M. Chevreul, son alun au lavage, tandis qu'elle n'éprouve pas le même effet avec l'alun cubique. On fait usage d'une dissolution d'alun pour le collage du papier, la clarification des eaux limoneuses, des suifs, pour le durcissement du plâtre, la préparation des peaux de mouton. En médecine, l'alun ordinaire sert, en petite quantité, dans les hémorragies, les diarrhées, comme astringent, et l'alun calciné, comme caustique peu énergique. On regarde l'alun comme un conservateur des matières animales.

ALUMINATE DE SOUDE ($2Al^2O^3,NaO = 195,68$)

977. **Préparation.** — L'aluminate de soude est un produit que l'on fait aujourd'hui sur une assez grande échelle, près d'Alais, avec une argile connue sous le nom de *bauxite,* renfermant de 12 à 15 pour cent de fer et 70 d'alumine. Cette fabrication a pris naissance depuis la préparation de l'aluminium par le chlorure d'aluminium. On réduit l'argile en poudre, puis on la fait chauffer avec une dissolution de carbonate de soude; il se forme de l'aluminate de soude mêlé de sesquioxyde de fer et de silice; on traite la matière par l'eau, l'aluminate de soude se dissout, il suffit de filtrer la liqueur et de la faire évaporer. De cette manière, on peut retirer 48 à 50 pour cent d'aluminate de soude.

978. **Propriétés de l'aluminate de soude.** — L'aluminate de soude est soluble dans l'eau; mais à l'air, la solution se trouble en absorbant l'acide carbonique, il se forme du carbonate de soude qui se dissout et un précipité d'alumine. Lorsque la solution est concentrée, qu'elle marque 10° à 12° à l'aréomètre Baumé, l'air agit moins par son acide carbonique. Un acide quelconque décompose facilement la dissolution d'aluminate de soude en un sel de soude et en alumine hydratée; mais un excès d'acide dissout l'alumine précipitée. Par exemple, si à une dissolution d'aluminate de soude on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, on forme un chlorure double d'aluminium et de sódium. Mêlé à du sulfate d'alumine, l'aluminate de soude subit une décomposition, il se produit du sulfate de soude, et toute l'alumine est précipitée. Le chlorhydrate d'ammoniaque et les autres sels ammoniacaux précipitent également l'alumine; c'est à cause de cette propriété que l'aluminate de soude pourrait remplacer l'alun dans le mordançage des toiles peintes.

979. **Usages de l'aluminate de soude.** — L'aluminate de

soude se prête aux usages de l'alumine, on l'a essayé particulièrement pour l'alunage des étoffes de coton. Il convient à la préparation des *laques*. Par exemple, lorsque dans une dissolution de bois de Campêche on verse de l'aluminate de soude, on a une laque dont la couleur varie avec la quantité d'acide que l'on ajoute pour précipiter l'alumine. On filtre ensuite la liqueur, la laque reste sur le filtre à l'état de précipité insoluble. Si l'on remplaçait la soude par la potasse, on obtiendrait l'aluminate de potasse, qui peut recevoir les mêmes applications.

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE

Une dissolution concentrée et chaude d'un sel à base d'alumine traitée par du sulfate de potasse ou d'ammoniaque donne lieu, après le refroidissement, à un dépôt de cristaux d'alun octaédrique facile à reconnaître; si la liqueur était très-étendue, il faudrait la faire évaporer suffisamment afin que les cristaux pussent se former.

La potasse et la soude précipitent les sels d'alumine; mais un excès de ces réactifs redissout le précipité. L'ammoniaque décompose également les sels d'alumine; toutefois un excès ne redissout pas l'alumine précipitée. Quand on chauffe au chalumeau un peu d'alumine avec de l'azotate de cobalt, on obtient une espèce de perle bleue caractéristique.

Les carbonates alcalins précipitent les sels d'alumine; mais le précipité se dissout dans les acides.

SILICATES ALUMINIQUES ou ARGILES

980. **Origine des argiles.** — Les minéralogistes désignent sous le nom de *roches feldspathiques* ou de *feldspath* des masses minérales formées par la combinaison du silicate d'alumine avec le silicate de potasse ou un silicate alcalino-terreux. Abandonnées à l'air, ces roches finissent par se décomposer, le silicate de potasse se dissout et le silicate d'alumine se dépose. Le silicate de potasse provenant de ces masses minérales est la source principale des sels de potasse que l'on rencontre dans les végétaux; le silicate d'alumine, au contraire, est l'élément des argiles.

En général, on donne le nom d'*argiles* à des substances alumineuses éminemment plastiques lorsqu'elles sont imbibées d'eau. Ces matières sont formées par la combinaison d'un silicate d'alu-

mine renfermant de 18 à 39 pour cent d'alumine, de silice et d'eau. Les argiles sont ordinairement mélangées de corps étrangers tels que des débris de roches feldspathiques, de quartz, de sulfure de fer, de carbonate de chaux, de silice libre, etc. Elles contiennent jusqu'à 4 pour cent de potasse.

981. **Propriétés de l'argile.** — L'argile mêlée avec de l'eau se délaye et forme une pâte liante ; c'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie pour faire la poterie. Lorsqu'elle est soumise à la cuisson, elle perd son eau, se fendille, éprouve un *retrait* et devient assez dure pour faire feu au briquet. Si l'argile était pure, elle serait infusible au feu des fourneaux ordinaires ; mais la chaux, la potasse, l'oxyde de fer qu'elle renferme toujours, lui donnent de la fusibilité. Les acides énergiques et les dissolutions alcalines concentrées attaquent l'argile, les premiers pour s'emparer de l'alumine, les secondes pour enlever la silice.

L'argile serait incolore si elle ne renfermait pas toujours un peu d'oxyde de fer qui lui donne une nuance grise plus ou moins prononcée.

982. **Classification des argiles.** — On a essayé de classer les argiles, d'après leurs propriétés principales, en *argiles plastiques* ou *terres à poterie,* en *argiles smectiques* ou *terres onctueuses,* et en *marnes* ou *argiles calcaires.*

Les argiles plastiques sont celles qui sont douces au toucher quand elles sont sèches ; avec l'eau elles forment une pâte liante et longue qui s'étire. On les emploie pour fabriquer la poterie réfractaire, les creusets, en un mot les vases qui doivent résister à une température élevée. Ces argiles sont tantôt blanches et tantôt colorées par l'oxyde de fer. Les argiles plastiques les plus renommées en France sont celles de Dreux, de Montereau, de Forges-les-Eaux et de Gournay.

Si l'argile est pure, c'est-à-dire si elle n'est composée que de silice et d'alumine, elle donne naissance à des produits très-durs ; si, au contraire, elle est associée à des oxydes de fer, de chaux, de magnésie, comme les argiles de Vanves, d'Arcueil, de Vaugirard, elle est employée à la fabrication des pots à fleurs, des statues en terre cuite, des tuyaux de drainage, en un mot de la faïence commune.

KAOLIN et FELDSPATH

983. **Kaolin.** — Le kaolin est l'argile la plus précieuse pour faire la porcelaine et la poterie de luxe ; elle se rencontre dans

les terrains riches en feldspath ; elle est toujours accompagnée de silice ou de sable qui disparaît par le lavage.

984. **Feldspath.** — Le feldspath, appelé *orthose,* qui est un silicate d'alumine et de potasse, sert à faire la *couverte* ou l'émail de la porcelaine : par exemple, les assiettes de porcelaine sont fabriquées avec le kaolin, et à la surface elles sont revêtues d'une couche légère de feldspath.

MARNES

Les marnes sont des mélanges de calcaire et d'argile en proportions variables. Le caractère distinctif des marnes, c'est de se diviser au contact de l'air. Dans la nature, elles servent surtout à faire pénétrer l'air dans la terre ; elles agissent par la chaux qu'elles contiennent en plus grande abondance que les argiles ordinaires.

On les divise en *marnes argileuses, marnes calcaires* et *marnes limoneuses.* Les marnes sont employées en agriculture et dans l'art céramique.

CHAUX HYDRAULIQUES

Les calcaires contiennent presque toujours de l'argile ; si cette dernière est en quantité suffisante, la chaux faite avec ce calcaire devient hydraulique. La chaux hydraulique est donc un mélange de chaux et d'argile jouissant de la propriété de durcir sous l'eau.

985. **Caractères distinctifs des chaux.** — Les chaux sont divisées en chaux *grasses,* en chaux *maigres* et en chaux *hydrauliques.* Une chaux *grasse* est celle qui a été faite avec un calcaire ne contenant que 5 à 6 pour cent d'argile. Le caractère essentiel des chaux grasses, c'est de s'échauffer lorsqu'on les arrose avec un peu d'eau, et de développer une température qui peut s'élever jusqu'à la chaleur rouge. Les chaux grasses *foisonnent,* c'est-à-dire se divisent en une espèce de poudre qui est une combinaison de chaux et d'eau.

Les chaux *maigres* présentent une propriété contraire. Lorsqu'on arrose une chaux maigre, elle s'échauffe peu, parce que la combinaison entre la chaux et l'eau s'effectue lentement ; le volume reste à peu près le même.

La chaux *hydraulique* est une chaux maigre contenant de l'argile et ayant la propriété de durcir sous l'eau. Une chaux grasse

n'est pas une chaux hydraulique; une chaux maigre n'est pas nécessairement une chaux hydraulique. Lorsque la chaux renferme du carbonate de magnésie, de l'oxyde de fer, elle se délite peu, elle est maigre, mais elle n'est pas pour cela hydraulique. Les chaux hydrauliques sont toujours maigres, toutefois elles ont l'avantage de durcir sous l'eau.

986. **Essai d'un calcaire.** — Pour juger une chaux, il est bon de connaître la nature du calcaire qu'on a employé. Pour cela, on broie 5 grammes de calcaire qu'on traite par l'acide azotique étendu; si le calcaire est pur, tout se dissout et la dissolution devient limpide. Quand on fait cet essai, on doit toujours comparer la dissolution à celle d'un calcaire pur. Le calcaire donnant de la chaux hydraulique laisse un résidu provenant de l'argile; on filtre la liqueur, on calcine le résidu et on le pèse : s'il ne dépasse pas 6 pour cent, on a un calcaire qui donne de la chaux grasse; s'il dépasse 6 pour cent, le calcaire donne une chaux plus ou moins hydraulique. Lorsque le résidu atteint 17 pour cent, la chaux obtenue par la cuisson du calcaire sera une chaux hydraulique ordinaire; si le résidu est de 20 pour cent, la chaux sera très-hydraulique. Lorsqu'un calcaire à chaux hydraulique renferme 35 pour cent environ d'argile, la chaux faite avec ce calcaire est appelée *chaux ciment, ciment romain;* elle fait prise en quelques heures.

987. **Préparation de la chaux hydraulique.** — Depuis que Vicat, ingénieur français, fit connaître en 1820 la théorie de la chaux hydraulique et la manière de la fabriquer, on en prépare des quantités considérables.

Les Romains ont fait un grand usage des mortiers hydrauliques, c'est-à-dire des mortiers qui durcissent sous l'eau. Aussi beaucoup de leurs constructions durent depuis vingt siècles environ, sans avoir subi de changement dans leur nature. Avant Vicat, on ne faisait la chaux hydraulique qu'en cuisant un petit nombre de calcaires convenablement choisis; mais ce savant a démontré qu'on pouvait fabriquer artificiellement la chaux hydraulique avec de l'argile et du calcaire. Cette découverte a été l'origine d'un changement considérable dans les constructions des canaux, des ponts, des puits, etc.

Près de Paris on fabrique la chaux hydraulique en délayant dans de l'eau 4 parties en volume de craie de Meudon et 1 partie d'argile de Vaugirard. La matière broyée est ensuite convertie en mottes ou briquettes qu'on dessèche sur le plâtre; ces dernières sont cuites ensuite à une température suffisamment élevée, et pulvérisées.

La cuisson de la chaux hydraulique exige de grandes précautions. En effet, la température à laquelle il faut porter la matière doit être telle qu'elle fasse perdre au carbonate de chaux la plus grande partie de son acide carbonique, et à l'argile son eau.

MORTIERS ORDINAIRES et HYDRAULIQUES

988. **Mortiers.** — Les mortiers sont des matières destinées à lier entre eux les matériaux employés dans les constructions.

On distingue les mortiers en *mortiers ordinaires*, à chaux non hydraulique, et les *mortiers hydrauliques* ou *ciments*.

1° *Mortiers ordinaires.* Pour les constructions exposées à l'air, on fait usage de mortiers composés de chaux grasse et de sable. On ajoute du sable, parce que la chaux subirait un *retrait* trop considérable en se desséchant, si elle était seule. Au contraire, lorsqu'on a mêlé du sable avec elle, chaque parcelle se trouve entourée d'une couche de chaux qui devient dure en absorbant l'acide carbonique de l'air. Ce phénomène a lieu principalement à la surface; car lorsqu'on pénètre dans le mortier inhérent à l'intérieur des constructions, on lui trouve toujours un caractère alcalin, parce que la chaux reste à l'état d'hydrate.

2° *Mortiers hydrauliques.* Les mortiers hydrauliques sont des mélanges de chaux hydraulique et de sable, ou des mélanges de chaux grasse et d'argiles cuites.

En France, on a rencontré presque partout des matériaux propres à faire de la chaux hydraulique et, par suite, des ciments; en Angleterre, on fabrique des quantités considérables de *ciment romain* avec du calcaire et de l'argile.

Les anciens faisaient le ciment hydraulique avec de la chaux grasse et une roche poreuse d'origine volcanique, qui se trouve dans les environs de Pouzzoles, près de Naples. Par suite, on a donné le nom de *pouzzolanes* aux argiles jouissant de la propriété de former avec la chaux grasse des mortiers qui font prise sous l'eau. Pendant longtemps on fit venir d'Italie la pouzzolane pour faire les constructions qui devaient offrir une grande solidité. Mais depuis qu'on a trouvé en Auvergne et sur le Rhin des tufs volcaniques présentant des propriétés analogues, et depuis qu'on a reconnu que la plupart des argiles cuites peuvent remplacer la pouzzolane d'Italie, on s'est contenté de la fabriquer.

989. **Ciment Portland.** — Le meilleur ciment hydraulique est le *ciment Portland,* ainsi nommé parce que sa couleur rappelle celle de la pierre de Portland, en Angleterre. Ce ciment fait prise

dans l'espace de 4 à 5 heures ; il convient pour cimenter les briques extérieurement. Il suffit de mélanger 1 partie de cette matière avec 2 ou 3 parties de sable et même plus, pour faire un bon ciment.

990. **Préparation.** — On fait le ciment Portland en mélangeant 2 parties de craie avec 1 partie d'argile, ou même en préparant une pâte de craie et de marne argileuse. On prend la vase des rivières qui se jettent dans la Tamise ; on lave d'abord cette matière pour en séparer le sable quartzeux, puis on mêle 2 parties de craie avec 1 partie de vase. Le mélange, desséché sous forme de briquettes, est cuit puis pulvérisé. On l'applique ensuite en le délayant convenablement dans l'eau.

ART CÉRAMIQUE

991. **Historique.** — L'art céramique est l'art de fabriquer les poteries. Cet art est important à connaître, parce qu'au point de vue de l'histoire, c'est dans l'art céramique que l'on retrouve les traces des peuples anciens. L'or, l'argent et les métaux se détruisent ou s'oxydent, tandis que les ustensiles de ménage restent toujours dans un état tel qu'on peut en reconnaître l'origine. Par exemple, les vases étrusques sont les seuls vestiges des peuples d'Italie avant les Romains. Les anciens ne savaient faire que grossièrement les poteries, toutes étaient perméables à l'eau ; ce n'est que vers le quatorzième siècle de notre ère qu'on fit en Europe des poteries imperméables en les recouvrant d'un *vernis* ou d'une *glaçure*. A cette époque remontent les faïences d'Ellaroda. Un siècle plus tard, vers 1530, Bernard Palissy retrouva les procédés de fabrication qui avaient disparu ; c'est lui qui est regardé comme le créateur de l'art céramique en Europe. Sous François Ier et sous Henri II, l'art céramique commença à faire époque en France. Chez les peuples orientaux tels que les Chinois et les Japonais, la fabrication de la poterie était connue plus de 2000 ans avant notre ère ; mais ce ne fut que vers 1710 qu'on importa en Europe les procédés de ces peuples.

992. **Matières premières des poteries.** — Toutes les poteries sont fabriquées avec de l'argile ; toutefois, comme l'argile seule se fendille par la calcination d'une manière irrégulière et éprouve un retrait considérable, on est obligé d'ajouter à la pâte faite avec l'argile une matière qu'on appelle *matière dégraissante*, qui facilite le départ de l'eau et forme, en s'unissant à l'argile, sous l'influence de la chaleur, un mélange homogène pouvant éprouver au feu un

retrait régulier. Toute pâte céramique est donc composée d'une *matière argileuse* et d'une *matière dégraissante*. L'argile qu'on emploie dans l'art céramique doit être *plastique*, c'est-à-dire qu'elle doit avoir la propriété de faire avec l'eau une pâte pouvant s'étirer et se modeler avec facilité.

Les principales argiles dont on fait usage sont l'*argile plastique*, l'*argile figuline*, le *kaolin*, les *marnes* et la *magnésie*.

1° *Argiles plastiques*. Les argiles plastiques forment, comme nous l'avons déjà dit, avec l'eau une pâte liante et longue ; elles sont tantôt blanches et tantôt grises, selon leur degré de pureté.

2° *Argiles figulines*. Les argiles figulines offrent moins de ténacité ; elle contiennent de la chaux et du fer à l'état de pyrite. Soumises à la cuisson, elles donnent des produits jaunes ou rouges. La couleur est jaune s'il y a peu de fer ; elle passe au brun, puis au rouge, si le fer est en quantité suffisante. Ces argiles sont les plus communes. Lorsqu'elles sont associées à de l'oxyde de fer, à de la magnésie, à de la chaux, elles donnent, par la cuisson, des produits qui peuvent éprouver une sorte de *fritte* ou demi-fusion. Si la silice était pure, on aurait une pâte très-dure. Ces argiles servent à la fabrication des poteries grossières telles que les pots à fleurs, les briques, les statues en terre cuite, la faïence commune, les tuyaux de drainage.

3° *Kaolin*. Le kaolin est l'argile la plus précieuse pour la porcelaine et la poterie de luxe. Le plus beau kaolin est celui de Saint-Yrieix, près de Limoges, en France.

4° *Argiles marneuses*. Les argiles marneuses sont des mélanges de calcaire et d'argile ; elles forment une pâte moins liante. Ces argiles donnent un produit fusible à une température peu élevée. On en fait des poteries communes.

5° *Magnésie*. Rarement on emploie la magnésie ou mieux le silicate de magnésie, qui est une argile tout à fait infusible. C'est avec cette dernière qu'on fabrique la porcelaine du Piémont. On s'en sert un peu en Espagne.

993. **Matière dégraissante**. — Pour éviter le retrait que subit l'argile seule par la cuisson, on lui ajoute une matière dégraissante qui est ordinairement du sable, du silex, de la craie, du feldspath ou du phosphate de chaux. Ces matières rendent la pâte plus courte et facilitent le départ de l'eau. Quelquefois on ajoute la même argile cuite : par exemple, dans la fabrication des creusets de verrerie, on fait entrer dans la pâte jusqu'à 50 pour cent de la même argile cuite.

La nature et la proportion des bases qui entrent dans la composition d'une pâte céramique influent sur sa qualité : ainsi, le

silicate d'alumine ou l'argile pure est regardé comme le type d'une pâte infusible aux feux ordinaires; mais si cette argile renferme de la chaux, de la potasse en petite quantité, de l'oxyde de fer, elle devient plus fusible. Les poteries sont cuites à des températures trop peu élevées pour être entièrement *imperméables;* c'est pourquoi on est ordinairement obligé de les revêtir d'un vernis appelé *émail*, qui les rend imperméables.

994. **Préparation des poteries.** — La préparation des poteries, en général, est des plus simples. Etant donnée une argile dans un état convenable, on la met en pâte, puis on lui donne la forme voulue et on la cuit. Si elle doit recevoir un vernis ou un émail, on le lui applique et on la fait recuire.

995. **Vernis des poteries.** — Le *vernis,* l'*émail* ou la *couverte* qu'on applique sur les poteries est plus fusible que la matière argileuse; par suite, il est vitrifiable pendant la cuisson. L'émail est tantôt transparent et tantôt opaque, il varie selon la nature des poteries.

Lorsqu'il s'agit de vernir la porcelaine qui peut résister à une haute température, on emploie comme *couverte* le feldspath; pour les poteries qui ne résistent pas à une température aussi élevée, on a recours, selon la valeur des produits, au sel marin, à l'acide borique, au sulfure de plomb, à l'acide stannique, etc.

L'application des vernis s'exécute de différentes manières. Par exemple, on plonge les objets en pâte dans de l'eau tenant en suspension la *couverte* réduite en poudre fine; ou bien, si la pâte a été cuite, on l'arrose ou on l'asperge. Quelquefois on introduit le vernis dans le four à cuire la poterie; par la chaleur, il se volatilise et se fixe sur la pâte comme le chlorure de sodium. Souvent le vernis doit être cuit à une température plus basse que la pâte; on commence alors par cuire complétement la pâte, ce qui forme le *biscuit*, puis on la fait recuire après l'avoir enduite de vernis.

996. **Classification des poteries.** — On peut diviser les diverses sortes de poteries en cinq classes, savoir :

1° Les poteries mattes, sans glaçure, faites avec une pâte tendre, incolore ou colorée : par exemple, les creusets à argile réfractaire, les briques réfractaires et ordinaires, les tuyaux de drainage ;

2° Les poteries fabriquées avec de l'argile de même nature, mais ayant un vernis qui est ordinairement du minium ou de la litharge qu'on applique sur la pièce ; tels sont les poêlons de terre ordinaire colorés en vert ou en jaune.

Ces poteries sont peu salubres à cause de l'excès d'oxyde de plomb qu'elles ont reçu comme vernis. Elles sont cause souvent d'empoisonnement, parce que le vernis finit par se dissoudre,

surtout s'il est en contact avec du vinaigre ou des corps acides. Pour brunir ces poteries, on associe encore à l'alquifoux (sulfure de plomb), qui sert comme vernis, du sulfure d'antimoine ou de cuivre ;

3° Les poteries communes faites avec la même pâte, mais ayant un vernis formé par l'acide stannique. La couleur de cette pâte est rouge; elle est masquée par l'émail, comme on peut le remarquer dans les joujous d'enfants ;

4° La poterie de grès fine et commune dont la pâte est dense et dure, faisant feu au briquet. Cette poterie est fabriquée avec de l'argile plastique cuite à une température assez élevée pour être vitrifiée; elle est salubre. Le vernis est obtenu à l'aide du sel marin, du borax ou de l'oxyde de plomb ; mais comme il est fixé à une haute température, il offre moins de danger ;

5° La poterie fine, la faïence fabriquée avec une pâte blanche, ayant quelquefois un vernis transparent, comme la faïence fine d'autrefois, la terre de pipe, la faïence anglaise, qui ont une *couverte* en véritable cristal. Cette faïence n'est pas d'un bon emploi, parce que le cristal qui la recouvre se raye. La faïence fine a été remplacée par la porcelaine opaque, comme celle de Montereau, de Creil, sur laquelle on applique un vernis produit par le borax, qui résiste mieux au couteau que l'émail plombeux. Ce genre de poterie est susceptible de recevoir des couleurs variées et même de la dorure;

6° La porcelaine transparente et translucide, ayant un émail incolore et vitreux.

FABRICATION DES DIVERSES POTERIES

997. **Briques, carreaux, tuyaux de drainage, etc.** — La préparation de la pâte pour ces objets est la même, les moules seuls diffèrent; c'est pourquoi nous ne décrirons que la fabrication des briques.

Dans les pays où l'on rencontre des terrains d'alluvion, comme en Hollande, en Belgique, en Angleterre, on fait la brique avec l'argile du pays; mais à défaut de celle-ci, on se sert de la terre jaune, qui est un mélange d'argile, de craie et de terre végétale.

Le plus souvent, cependant, il faut faire des essais préalables pour apprécier la nature de la terre. Si l'argile est trop grasse, on lui ajoute du sable ; si elle est trop maigre, on y introduit des cendres de houille tamisées, comme cela se pratique avec les terres du département du Nord.

998. **Variétés de briques.** — Il existe plusieurs sortes de briques, savoir les briques ordinaires et les briques réfractaires.

1° *Briques ordinaires.* Les briques ordinaires, qui servent pour les constructions habituelles, ne doivent être ni trop poreuses ni trop friables; celles pour cheminées doivent être encore moins poreuses.

2° *Briques réfractaires.* Les briques réfractaires ou briques pour four sont faites avec de l'argile sableuse ne contenant pas de chaux et renfermant très-peu d'oxyde de fer; c'est ce qui fait qu'elles sont blanches après la cuisson. Pour fabriquer des briques, en général il faut employer une argile qui ne soit ni trop grasse ni trop maigre, parce que, trop grasse, elle se fendille lors de la dessiccation, et trop maigre, elle se divise.

999. **Préparation des briques.** — La préparation des briques comprend trois opérations : 1° préparer la terre; 2° la mouler et la sécher; 3° la cuire.

1° *Préparation de la terre.* La préparation de la terre consiste à abandonner au contact de l'air, pendant un certain temps, l'argile qu'on a retirée du sol. Sous l'influence de l'atmosphère, la terre s'améliore, le sulfure de fer se transforme en sulfate qui se dissout. Il existe dans l'argile une foule de substances qu'on sépare à la main. Cela fait, l'argile est introduite dans une fosse avec de l'eau, de manière à l'humecter, puis elle est *piétinée* sur une aire assez étendue. Quelquefois on malaxe la terre dans des tonneaux à l'aide de couteaux diviseurs; puis elle est livrée au moulage.

2° *Moulage et séchage.* Le moulage des briques s'exécute tantôt à la main et tantôt à l'aide de machines. Le moulage à la main est avantageux; mais il est beaucoup moins rapide. On étend sur une table un peu de sable ou de terre sèche, et à l'aide d'un moule dans lequel on introduit la pâte, on fait la brique, puis on la porte d'abord sur une aire et ensuite sur un séchoir. Les briques sont placées de champ, afin que l'air puisse circuler entre elles et que la dessiccation, qui doit être lente pour éviter le fendillement, se fasse convenablement.

3° *Cuisson des briques.* Pour cuire les briques d'après la méthode flamande, on les dispose en tas sous la forme d'un prisme à base carrée; on pratique à la partie inférieure des carneaux dans lesquels on introduit des brindilles de bois. De distance en distance on recouvre les couches de briques de charbon menu, et on y met le feu. La cuisson dure de 8 à 15 jours. Les briques perdent en cuisant un quart de leur poids, et, par le retrait, 4 à 5 pour cent de leur longueur.

PORCELAINE

1000. **Historique.** —La porcelaine est une poterie caractérisée par la pâte et la couverte. La pâte en est fine, dure, translucide, et la glaçure ou la couverte, qui est terreuse, forme un verre transparent. La porcelaine est la meilleure poterie pour l'usage, parce qu'elle ne présente pas les inconvénients des poteries vernissées à l'oxyde de plomb.

On distingue trois sortes de porcelaine : la porcelaine dure, fabriquée en Saxe, celle de Sèvres et la porcelaine de Limoges. Outre la porcelaine dure, on faisait autrefois en France une *porcelaine tendre* afin d'imiter à bon marché la porcelaine de Saxe. Cette porcelaine, ainsi nommée parce qu'elle ne pouvait supporter une température aussi élevée que la porcelaine dure, a été entièrement abandonnée depuis que l'on fabrique la porcelaine de Limoges. En Europe, la fabrication de la porcelaine remonte au dix-huitième siècle. Pendant longtemps on s'est contenté de faire des poteries avec des pâtes colorées et un émail. Dès le quatorzième siècle, Lucea della Robbia fabriquait déjà à Florence de ces faïences émaillées qui font aujourd'hui l'orgueil des collections, sous le nom de *faïences italiennes*. En France, vers 1530, Bernard Palissy était à la tête d'une fabrique de poteries communes représentant comme ornement en relief des animaux et des végétaux. L'émail coloré était d'une brillante vitrification. Cette fabrication a cessé peu de temps après la mort de ce potier célèbre.

Sous le règne de Henri IV s'est développée la fabrication de la faïence usuelle, qui a pris naissance dans un petit bourg du midi de la France, nommé *Faïence;* depuis, elle s'est étendue à Paris, à Nevers et dans beaucoup d'autres localités.

La fabrication de la porcelaine, jusque vers le milieu du dix-huitième siècle, était très-restreinte en Europe, parce qu'on ne trouvait pas de terre argileuse propre à cet usage. Vers 1767, la femme d'un médecin nommé Darnet découvrit aux environs de Saint-Yrieix, près de Limoges, une argile qui, examinée par Macquer, célèbre chimiste, fut reconnue identique à celle qui venait de Chine pour la fabrication de la porcelaine (1). Cette argile était du kaolin pur. Outre ce kaolin, on découvrit encore près de Limoges une carrière de kaolin pegmatite, qui est l'origine du kaolin, très-nécessaire à la fabrication comme matière dégrais-

(1) Madame Darnet vivait encore en 1825, elle avait obtenu une pension de Louis XVIII.

sante. La qualité des argiles de Limoges est si bien établie qu'on en transporte à Berlin, à Bruxelles, etc. Elles existent sous forme d'assises à une profondeur considérable.

1001. **Matières premières de la porcelaine.** — Le kaolin de Saint-Yrieix ne peut pas être employé à l'état brut, il faut en faire un choix. La séparation des matières se fait à Saint-Yrieix même. Ce qui convient à la fabrication de la porcelaine, c'est le kaolin argileux, qui est la partie la plus pure et la plus divisée du kaolin. La pâte que l'on fait avec le kaolin doit être mélangée à d'autres matières qui servent à diminuer le *retrait* que subit la poterie par la cuisson. Les matières inertes qu'on introduit dans l'argile sous le nom de *matières dégraissantes* sont le sable et les cailloux réduits en poudre, qui constituent la pegmatite.

1002. **Résumé des opérations de la fabrication de la porcelaine dure.** — On broie les matières premières sous des meules, on sépare par des lavages les parties les plus ténues, puis on en fait une pâte. Lorsque cette pâte a acquis la solidité voulue, on la malaxe pour la rendre homogène, et on fait pourrir la pâte en la laissant vieillir sous l'eau pendant une année et même dix-huit mois. Une fermentation s'établit à cause des matières organiques et des sulfates qui s'y trouvent. Les sulfates se transforment en sulfures. La pâte devient noire dans les parties où il y a du sulfure de fer. Au contact de l'acide carbonique de l'air, de l'hydrogène sulfuré se dégage, et, pendant l'opération, le sulfure de fer se transforme en sulfate incolore qui se dissout. Les Chinois attachent une grande importance à la préparation de la pâte; on dit même qu'ils la font 100 ans avant que l'on ne s'en serve. Dès que la pâte est suffisamment vieille, on lui donne la forme de l'objet; toutefois, comme il faut tenir compte du retrait par la cuisson, on donne toujours à la pièce que l'on façonne, soit par le *tour*, soit par le *moulage*, des dimensions un peu plus grandes que celles qu'elle doit avoir après la cuisson.

Les objets façonnés sont séchés pendant quelques jours avant d'être cuits. La première cuisson a pour but d'amener la porcelaine à l'état que l'on appelle *dégourdi*. La pièce acquiert ainsi une dureté suffisante pour être *émaillée;* elle est poreuse, happante à la langue, perméable à l'eau. L'émaillage a pour but d'appliquer à la surface de la porcelaine dégourdie un vernis feldspathique qui forme un véritable verre. A cet effet, on emploie la pegmatite qui se trouve dans le kaolin sous forme de cailloux. On la chauffe au rouge pour la rendre friable, puis on la réduit en poudre; la partie blanche est mise en suspension dans de l'eau vinaigrée, parce que le liquide ainsi acidulé tient plus longtemps la matière en

suspension. On y plonge rapidement les différentes pièces de porcelaine, et la matière pulvérulente adhère à la surface. Les pièces émaillées sont abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps, puis on les introduit dans un four à porcelaine.

La pegmatite qui sert de vernis fond à une température élevée, toutefois inférieure à celle que nécessite la cuisson de la pâte. Cette fusibilité de l'émail tient à la potasse, à la chaux, à la magnésie qu'elle contient en petite proportion.

Pour cuire les pièces sans les déformer, on introduit séparément chacune d'elles dans une espèce d'étui appelé *cazette,* fait en terre moins fusible que la pâte de la pièce même. Par ce système, chaque objet ne peut être déformé lorsqu'il subit l'action du feu; il n'a pas à supporter le poids des pièces qui sont placées au-dessus de lui. Cette opération est appelé *encastage.* Les fours à porcelaine sont des cylindres verticaux dits *fours à alandiers,* parce qu'à leur base et sur leur pourtour sont accolés des foyers à flamme renversée nommés *alandiers.* Les fours ont plusieurs étages. A la partie supérieure se trouve l'étage appelé le *globe,* où se fait le *dégourdi.* En dessous est le *laboratoire,* où l'on cuit la porcelaine. C'est dans ces compartiments que l'on place les cazettes. La chaleur perdue sert à chauffer l'étage supérieur où sont placées les pièces à dégourdir.

Pour surveiller la cuisson, on pratique des *visières* ou *ouvertures* à certaines parties du four. De temps en temps, à l'aide d'une tringle de fer, on retire par l'une des visières des tessons de porcelaine identiques à la porcelaine que l'on cuit, appelés *montres.*

Lorsque la cuisson est terminée, on ferme les alandiers afin d'empêcher l'air froid de pénétrer à l'intérieur. On défourne lorsque le four est suffisamment refroidi.

Le *chauffage* se fait au bois et à la houille. Le chauffage à la houille présente des inconvénients lorsque la porcelaine est revêtue de couleurs de *grand feu,* c'est-à-dire de couleurs qui doivent être cuites au grand feu.

Ces couleurs subissent une modification; c'est à cause de cela qu'on distingue toujours la porcelaine de Limoges, qui est cuite au feu de houille, de celle de Sèvres, qui, pour les couleurs de grand feu, est cuite au bois. La porcelaine de Limoges a une teinte bleuâtre, tandis que celle de Sèvres présente un éclat de lait.

DÉCORATION DES POTERIES

1003. **Substances colorantes.** — La décoration des poteries varie selon leur nature et leur importance.

Les poteries communes, en terre ordinaire, ne pourraient pas servir sans vernis. On les colore en jaune par la litharge. Si l'on associe la litharge avec le bioxyde de manganèse, on produit du violet, qui se fait aussi avec les sels de cuivre.

La coloration brune s'obtient par un mélange de litharge, d'argile et de bioxyde de manganèse.

Le vert se fait avec un mélange de litharge, d'argile, de bioxyde de manganèse et de bioxyde de cuivre.

Le noir est produit par l'association de la litharge, du bioxyde de manganèse, de l'oxyde de cobalt augmenté quelquefois de sesquioxyde de fer.

L'émail dont on se sert pour recouvrir les assiettes, les cuvettes, etc., est fait avec le bioxyde d'étain. Souvent on y ajoute une matière colorante; c'est à cause de cela que les émaux sont si variés. Il y a des difficultés à surmonter à cause du *tressaillement*. Pour le succès de la cuisson, en effet, il faut que le retrait de l'émail et de la pâte se fasse en même temps. L'essentiel est que l'émail ne soit pas entamé par le couteau.

La poterie de grès, qui est une porcelaine commune faite avec une argile plus ou moins colorée, est vernissée avec du sel marin. On jette dans le four du sel pendant la cuisson de la porcelaine. Au contact de la silice et de la vapeur d'eau, une décomposition a lieu, il en résulte du silicate de soude, qui est un produit fusible, et de l'acide chlorhydrique, qui se dégage.

1004. **Dorure.** — La dorure s'obtient par différents procédés : autrefois on appliquait sur la poterie l'or divisé, broyé mécaniquement dans de l'eau gommée ou du miel. Lorsque l'or était suffisamment trituré, on le lavait pour enlever le mucilage et on le délayait dans un mélange d'essence de térébenthine et d'essence de lavande; on y ajoutait un peu d'azotate de bismuth comme fondant, et on appliquait le mélange à l'aide d'un pinceau. Cette dorure des anciennes porcelaines de Sèvres était soumise à la chaleur : l'or se fixait à l'état mat; il suffisait de brunir pour lui donner de l'éclat.

Actuellement on fait principalement usage de trois procédés de dorure, savoir le *procédé de l'or à la couperose, celui au mercure* et le *procédé Dutertre*.

1° *Procédé à la couperose.* Le procédé de l'or à la couperose est le plus employé, parce qu'il est très-solide. Lorsqu'on veut de l'or très-divisé, on en fait dissoudre dans de l'eau régale, puis on le précipite par une dissolution de sulfate de fer. Le précipité, lavé, passé au tamis, est employé, comme précédemment, à la dorure de la porcelaine. Ce procédé est le seul en usage à Sèvres.

2° *Procédé au mercure.* Dans le commerce on préfère le procédé de l'or au mercure, parce que cet or a un aspect velouté que n'a pas l'or à la couperose.

On fait dissoudre de l'or dans de l'eau régale, puis on mêle l'or qu'on en retire avec de l'azotate de protoxyde de mercure; on y ajoute comme fondant du sous-azotate de bismuth, et on l'applique.

3° *Procédé Dutertre.* Il y a déjà un certain nombre d'années, on est parvenu à produire une dorure brillante aussitôt la sortie de la moufle sans recourir au brunissoir. Pour cela, on fait usage du procédé de M. Dutertre, qui permet de dorer la poterie la plus commune avec une économie remarquable. Ce procédé consiste à faire dissoudre de l'or dans un baume de soufre et à appliquer le mélange au pinceau sur les objets à dorer. Le baume de soufre s'obtient en chauffant ensemble du soufre, de la térébenthine de Venise, de l'essence de térébenthine et un peu d'essence de lavande. On verse goutte à goutte la dissolution d'or dans ce liquide, puis on y ajoute comme fondant de l'azotate de bismuth, et on l'applique au pinceau. La pièce séchée est chauffée à une température peu élevée; elle paraît d'abord noire, mais peu après la couleur brillante de l'or apparaît. Cette dorure est à bon marché; elle n'est pas solide, un simple lavage à l'eau suffit pour la faire disparaître.

1005. **Platinage.** — Le platinage se fait par un procédé analogue. On délaye le chlorure de platine dans un mélange de baume de soufre et d'essence de lavande et on l'applique au pinceau. Le platinage étant inaltérable à l'air, conserve son brillant.

1006. **Lustres métalliques.** — On produit un lustre métallique nacré avec l'azotate de bismuth. Il y a des vases sur lesquels on trouve du bismuth, de l'urane et du fer. L'urane donne la couleur jaune-clair; additionnée de fer, la couleur devient d'un jaune plus foncé. L'or combiné avec le bismuth produit du vert. On a aussi un rose violet en associant l'or avec le bismuth et l'urane.

L'oxyde de cuivre sur porcelaine engendre la couleur rouge-rubis. Les faïences d'origine mauresque présentent la couleur rouge-métallique ; mais on ne sait pas les reproduire. Les *majolites* ou *faïences italiennes* ne sont pas connues quant à la manière de refaire la couleur; ce n'est qu'accidentellement qu'on parvient à les imiter.

1007. **Couleurs sur porcelaine.** — Les couleurs employées à la décoration de la porcelaine sont les mêmes que celles qui servent pour la poterie. Le plus ordinairement on se sert d'oxydes

métalliques qui, avec la silice, produisent des silicates colorés.

L'oxyde de fer donne une couleur d'un brun jaune ; le bioxyde de manganèse engendre le violet ; l'oxyde de chrome produit le vert ; l'oxyde de cuivre fait le bleu. C'est avec cet oxyde qu'a été coloré en bleu l'*ancien Sèvres*. L'oxyde de cobalt donne un bleu foncé ; avec l'oxyde d'urane on colore la poterie en jaune pur, et avec les sels d'antimoine, en jaune plus foncé. Le rouge est dû tantôt au pourpre de Cassius, tantôt au peroxyde de fer et tantôt au protoxyde de cuivre.

L'antimoine avec l'oxyde de zinc fait aussi un jaune clair.

Dans l'application, il faut tenir compte des couleurs qui résistent au grand feu et de celles qui ne peuvent y être soumises. En outre, il faut faire attention à la coloration de la porcelaine dans sa masse.

Les couleurs de grand feu sont le bleu de cobalt, le vert de chrome, les bruns de fer, de manganèse, les noirs d'urane. Les couleurs de moufle sont beaucoup plus nombreuses. Mais parmi toutes ces couleurs, la plus difficile à obtenir à l'état constant est le pourpre de Cassius, qui sert à produire les colorations les plus délicates telles que les roses. Nous ne pouvons pas entrer ici dans tous les détails que comporte l'art céramique ; on peut consulter à ce sujet les ouvrages de MM. Brongniart, Salvetat et Stanislas Julien.

VERRES

1008. **Historique.** — L'industrie du verre comprend plusieurs genres de fabrication, savoir le *verre à vitre,* le *verre à bouteille,* la *gobeleterie,* les *verres d'optique.* Le plus souvent chacune de ces sortes de verres s'exécute dans des fabriques spéciales. Quelques nations ont toujours eu le privilége de fournir le verre au monde entier. L'Allemagne, la France, la Belgique, l'Angleterre, sont les centres de ces fabrications. La cause probable de ce monopole tient à la tradition des recettes de fabrication et à l'aptitude des ouvriers.

1009. **Verre.** — On donne le nom de *verre* à une combinaison formée par la silice avec plusieurs bases telles que la potasse, la soude, la chaux, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer et l'oxyde d'alumine. Toutes ces bases n'entrent pas à la fois dans un verre ; mais il s'en trouve toujours au moins deux combinées avec la silice ; l'une d'elles est nécessairement de la potasse ou de la soude.

1010. **Cristal.** — On a donné le nom de *cristal* à la combinaison du silicate de potasse avec le silicate de plomb.

1011. **Classification des verres.** — Il existe plusieurs sortes de verres, savoir : 1° le *verre de Bohême,* qui est employé pour la gobeleterie. C'est un silicate de potasse et de chaux, additionné d'un peu de sesquioxyde de fer et d'alumine. Ces matières ne sont pas introduites à dessein dans le verre, elles s'y trouvent naturellement; l'alumine et l'oxyde de fer proviennent du creuset ou de la chaux et de la potasse.

2° Le *verre à vitre,* le *verre à glace* et le *verre pour la gobeleterie commune,* ont même composition, seulement la potasse y est le plus souvent remplacée par la soude.

3° Le *cristal,* qui est un silicate de potasse et d'oxyde de plomb, renferme environ 50 pour cent d'oxyde de plomb, ce qui lui donne beaucoup plus d'éclat qu'au verre fait avec la potasse ou la soude et la chaux unies à la silice.

4° Le *flint-glass,* qui a même composition que le cristal, seulement il est combiné avec plus d'oxyde de plomb.

5° Le *strass,* qui est encore un verre analogue au précédent, mais beaucoup plus riche en oxyde de plomb; c'est lui qu'on emploie pour imiter le diamant.

6° L'*émail,* qui est du cristal empruntant son opacité à une addition d'oxyde d'étain. C'est avec l'émail qu'on fabrique les cadrans de pendule. Outre l'émail blanc produit par l'oxyde d'étain, il en existe d'autres colorés par différentes matières : par exemple, l'oxyde de cobalt associé aux éléments du cristal donne un émail bleu; le protoxyde de cuivre produit l'émail rouge, et le bioxyde de cuivre l'émail vert. L'or colore en rose ou en rouge l'émail, et le charbon le rend noir.

1012. **Analogie des verres et des produits céramiques.** — Les verres ont une grande analogie avec les produits céramiques; ils ont un élément commun, la silice, mais ils diffèrent par les procédés de fabrication. Pour faire de la poterie, on prépare à froid la pâte, on lui donne la forme voulue, on la cuit et on la revêt ensuite d'un vernis; au contraire, pour fabriquer le verre, on porte les matières premières à une température élevée afin d'obtenir un silicate en fusion, et c'est pendant ce temps qu'on donne au verre à l'état pâteux les formes les plus variées.

1013. **Propriétés générales du verre.** — Tous les verres sont fusibles à une température suffisamment élevée; la matière vitreuse transparente devient opaque par une liquéfaction prolongée; elle se dévitrifie. La dévitrification a lieu particulièrement à la surface et au fond des creusets de verrerie.

Dans la fabrication des manchons pour verre à vitre ou à glace, on a à lutter souvent contre ce défaut, parce que, si un creuset contient une matière vitreuse trop longtemps à l'état pâteux, celle-ci ne peut plus se travailler. Dans les verres à bouteille, on aperçoit quelquefois des accidents de dévitrification; il se forme des espèces de globules. Le verre dévitrifié est plus dur que le verre ordinaire; c'est à cause de cela qu'on avait proposé d'exécuter des objets en verre dévitrifié; mais, par la dévitrification, on les déformait. Autrefois on croyait qu'un des éléments disparaissait par la dévitrification; mais M. Pelouze a démontré depuis que le verre subissait seulement une modification isomérique : un morceau de glace placé pendant 48 heures dans un four perdit sa transparence, mais pesé avant et après l'expérience, il n'avait pas perdu de son poids. Tous les verres peuvent subir le phénomène de la dévitrification; cependant le silicate de potasse ne se dévitrifie que très-difficilement, tandis que le silicate de soude devient facilement opaque; par suite, on en conclut que les verres à base de soude se dévitrifient plus vite que ceux à base de potasse.

Quand on ramollit du verre à la lampe, on le dévitrifie si le verre est maintenu trop longtemps dans une demi-fusion.

Lorsque le verre a reçu sa forme, il présente une grande fragilité, il se casse très-vite. Tous les objets de verre qui éprouvent un refroidissement brusque sont très-fragiles; on leur rend une plus grande dureté en leur faisant subir l'opération du *recuit,* qui consiste à les chauffer à une température élevée et à les refroidir graduellement. Une pièce de verre qui n'a pas été recuite est très-fragile. Une pièce recuite se brise encore quelquefois spontanément. C'est à cause de cela qu'on voit des glaces se rompre d'elles-mêmes et des objets de cristal se briser subitement.

Le verre qu'on refroidit brusquement éprouve une espèce de *trempe,* ses molécules se trouvent dans un état particulier. Dans les fabriques de verre, on fait souvent tomber, comme expérience, des gouttes de verre fondu dans de l'eau froide; le verre se trouve alors dans un état d'équilibre instable : en effet, tandis que la partie extérieure est déjà solidifiée, l'intérieur est encore rouge; c'est pourquoi, lorsqu'on casse la pointe d'une de ces petites masses ovoïdes appelées *larmes bataviques,* la totalité se réduit en poudre. Si l'on soumettait les larmes bataviques au recuit, le même phénomène n'aurait plus lieu. Pour voir si le verre est dans un état convenable, dans les fabriques on fait des espèces de fioles à l'aide de la canne des verriers, puis on les abandonne à un refroidissement brusque : lorsqu'on laisse tomber une balle dans l'intérieur d'une de ces fioles, celle-ci se brise brusquement.

Ces fioles d'épreuve éprouvent souvent le phénomène du recuit lorsqu'elles sont longtemps gardées. Un verre qui n'a pas été recuit, fendu dans une partie, continue à se diviser ; les manchons de verre que fabriquent les verriers, touchés avec une goutte d'eau dans la partie chaude, se fendent d'eux-mêmes. Dans les laboratoires, on fend le verre ou on le coupe en le chauffant en un point avec un morceau de charbon rouge, après y avoir pratiqué une fente à l'aide d'une lime ; la fente se continue, pourvu qu'on y applique toujours un morceau de charbon incandescent (1).

1014. **Action de l'eau sur le verre.** — L'eau agit plus ou moins sur les verres, selon leur composition. Plus les verres sont riches en potasse ou en soude, plus ils sont facilement attaquables par l'eau. Autrefois certaines espèces de verre, comme les verres colorés en jaune par l'urane, se recouvraient d'une couche de vapeur d'eau bleuissant le papier rouge de tournesol. Actuellement les verres ne se ternissent plus si facilement à l'air ; mais cela ne prouve pas qu'ils ne soient pas attaqués par l'eau. Quand on fait bouillir de l'eau dans un matras, au bout d'un certain temps, sous l'influence de la chaleur, une portion de l'alcali se dissout et le verre se dépolit. L'eau froide n'a pas sensiblement d'action sur le verre ordinaire ; mais lorsqu'il est réduit en poudre, l'eau bouillante lui fait perdre de son poids, elle devient alcaline.

1015. **Action de l'air sur le verre.** — Sous l'influence de l'air et de la lumière, le verre est attaqué lentement, comme on peut le remarquer sur les anciens carreaux de vitre qui ont été alternativement exposés à l'air humide et à la chaleur. Dans les étables, le verre se dévitrifie souvent, le silicate de potasse se dissout en partie, le silicate de chaux reste. C'est à cause de cela que la lumière solaire se trouve décomposée et qu'il se produit des anneaux colorés. La plupart des glaces attirent l'humidité de l'air ; il se produit à la surface des espèces de cristaux, généralement de carbonate de soude provenant de la décomposition des éléments. Ce phénomène se produit d'autant plus vite que le verre est moins poli.

1016. **Action des acides sur le verre.** — Quand on traite du verre en poudre par un acide, il fait effervescence à cause de l'acide carbonique qui est mis en liberté. Un acide énergique agit sur le verre ordinaire : ainsi il est rare de conserver de l'acide

(1) On se sert pour cet usage d'un charbon formé d'un mélange de charbon pilé et de résine, ou d'un fusain trempé dans une dissolution d'azotate de potasse.

sulfurique dans une bouteille, sans que le verre ne soit altéré au bout d'un certain temps. Cependant les verres de bonne qualité résistent à la plupart des acides. Il n'y a que l'acide fluorhydrique qui attaque le verre immédiatement; c'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie pour graver sur verre.

VERRE A VITRE

1017. **Historique.** — Le verre à vitre ne remonte pas à une époque très-éloignée; les Romains ne savaient pas fabriquer le verre. Jusqu'au troisième siècle de notre ère, les vitres ont été employées pour vitrer les églises. On enchâssait de petits morceaux de verre dans des cadres de plomb. Les verres à vitre colorés remontent au douzième siècle. Ce n'est que depuis le quatorzième siècle qu'on en fait usage dans les palais, et il n'y a guère qu'un siècle et demi que le verre à vitre est entré dans les usages domestiques. Autrefois on collait des papiers huilés en guise de verre à vitre.

1018. **Préparation du verre.** — En général, pour préparer le verre, on fait un mélange de sable, de sulfate de soude et de calcaire ; on réduit en poudre ces matières, et on les tamise pour mieux favoriser leur combinaison. Lorsqu'on ne prend pas toutes ces précautions, on ajoute au mélange un peu d'acide arsenieux qui favorise l'homogénéité des matières. En outre, on y fait entrer des débris de verre. La matière est ensuite soumise dans des creusets à une première calcination appelée *fritte,* qui détermine un commencement de combinaison. La masse frittée est introduite chaude dans des creusets en terre réfractaire qu'on porte au rouge vif. Le mélange fond peu à peu ; des produits volatils provenant de la décomposition du carbonate de chaux et du sulfate de soude se dégagent. Il se forme des bulles qui entraînent à la surface les matières étrangères sous forme d'écume appelée *fiel de verre.* Toutes ces matières étant enlevées à mesure qu'elles se produisent, on abandonne à lui-même le verre fondu pendant quelque temps, afin que la combinaison se fasse convenablement. Cette opération constitue l'*affinage.* Lorsque le verre est affiné suffisamment, on le laisse refroidir jusqu'à l'état pâteux avant de le travailler.

Quelquefois on remplace le calcaire par la chaux éteinte. En outre, on ajoute du coke pulvérisé, qui favorise la décomposition du sulfate de soude et sa transformation en silicate de soude ; on met ordinairement 5 pour cent de charbon et 2 pour cent de

bioxyde de manganèse. Cette dernière matière est surtout nécessaire lorsque le produit est un peu coloré par l'oxyde de fer; on la connaît sous le nom de *savon des verriers;* c'est elle qui rend le verre blanc en détruisant la teinte verte due à l'oxyde de fer.

La fabrication du verre comprend trois phases : la *formation du verre,* le *façonnage* et le *recuit des objets façonnés.*

1° *Verre à vitre.* Devant chaque creuset, sur une estrade, sont placés un souffleur et un apprenti. L'ouvrier souffleur plonge dans le creuset sa canne, c'est-à-dire l'extrémité d'un cylindre de fer percé dans toute sa longueur. Il en retire une masse de verre à laquelle il donne en soufflant la forme d'un globe; puis, à l'aide de son apprenti, il le découpe sous la forme d'un cylindre, lequel, lorsqu'il a été fendu dans toute sa longueur, est porté à l'étuve où il s'étend et où il est aplati à l'aide d'un rabot.

2° *Verre à glace.* Le verre à glace se prépare avec les mêmes matières que le verre à vitre. seulement les substances sont dans un plus grand état de pureté. Autrefois on soufflait les glaces comme on souffle le verre à vitre. A Venise, les glaces sont encore soufflées; mais, de cette manière, on ne peut obtenir que des glaces de petite dimension. En général, lorsque le verre est fondu, on le coule sur des tables de fonte ou de bronze et on passe dessus un rouleau pour étendre le verre uniformément. Après cette opération, on reporte la glace dans des fours spéciaux pour la recuire. La glace est ensuite polie.

Le polissage des glaces comprend deux parties : le *dégrossissage* et le *douci.*

Le dégrossissage s'exécute à l'aide d'une glace de plus petite dimension que l'on fait mouvoir sur la première. On use celle-ci par un frottement continu avec du sable quartzeux. Lorsque la glace est suffisamment plane, mais dépolie, on dit qu'elle est *dégrossie.*

Pour faire le douci on frotte la glace avec de l'émeri délayé dans de l'eau, et on achève l'opération en frottant la glace avec un polissoir très-lourd, revêtu de feutre.

3° *Verre à bouteille.* Les verres à bouteille sont fabriqués avec les éléments du verre ordinaire; seulement, pour en diminuer le prix de revient, on emploie des mélanges grossiers de sable, de craie et de soude. La soude est fournie, selon les localités, par des cendres de bois, par la soude brute des varechs, par de la charrée, c'est-à-dire par des cendres lavées, par des quantités considérables de morceaux de verre de bouteille, enfin par du sulfate de soude brut. Le verre à bouteille a toujours une couleur vert-foncé, produite par les sels de fer. Cette couleur est

acceptée par le commerce. Pour certains vins il faut même un verre coloré : par exemple, on met ordinairement le vin du Rhin dans des bouteilles colorées en rouge jaunâtre par un mélange de sels de fer et de manganèse.

4° *Cristal.* Le cristal, qui est plus brillant que le verre, est fait avec de la silice pure, du carbonate de potasse et du minium. On emploie à cet usage, à Paris, des sables blancs d'Etampes ou de Fontainebleau, privés de fer, on y ajoute du minium afin d'oxyder, par son oxygène, les matières étrangères.

Le carbonate de potasse dont on se sert est purifié par plusieurs cristallisations. On n'introduit pas dans le mélange de carbonate de soude, parce que le cristal aurait une teinte verdâtre.

On chauffe au bois ou à la houille les creusets ; mais lorsqu'on fait usage de houille, on fond la matière dans des pots couverts.

Le cristal est dégrossi sur des meules en fer, avec du sable, puis passé sur une meule de grès et enfin sur une meule de bois avec de la pierre ponce réduite en poudre très-fine. On achève le poli par de la potée d'étain sur une meule de liége.

5° *Flint-glass.* Le flint-glass est un cristal très-chargé d'oxyde de plomb, sans stries ni bulles. Pour rendre la masse homogène et éviter les bulles, on agite constamment la matière en fusion à l'aide de cylindres creux d'argile. Ce cristal est employé conjointement avec une variété de cristal nommé *crown-glass*, pour les instruments d'optique.

6° *Strass.* Le strass qui sert à imiter le diamant est fabriqué avec des matières plus pures encore. On fait entrer dans sa composition de la potasse à l'alcool, du cristal de roche, du minium et de la céruse calcinée, qui donne un oxyde de plomb plus pur.

1019. **Coloration des verres.** — On distingue deux sortes de verres colorés : ceux qui le sont totalement et ceux qui ne le sont que dans certaines parties.

Pour colorer un verre en totalité, il suffit d'ajouter à sa masse les matières colorantes. Par exemple, en fondant du verre blanc avec du sesquioxyde de chrome ou du peroxyde de cuivre, on donne naissance à un verre coloré en vert ; avec de l'oxyde de cobalt, on a le bleu ; avec du sesquioxyde de manganèse, le violet ; avec du protoxyde de cuivre ou le pourpre de Cassius, le rouge ; enfin, avec le sesquioxyde de fer, l'oxyde d'antimoine, l'oxyde d'argent, le jaune ; avec le charbon, le noir.

Si l'on veut un verre présentant des arêtes colorées sur du verre blanc, on trempe la canne alternativement dans du verre blanc et dans du verre coloré ; si l'on souffle ensuite la masse, on obtient un verre blanc à l'intérieur et coloré à l'extérieur. Il

suffit d'user le verre coloré à l'aide d'une meule dans certaines parties pour produire des dessins.

1020. **Peinture sur verre.** — Il y a deux procédés en usage pour peindre sur verre. Le premier consiste à découper des morceaux de verre coloré dans toute la masse et à les réunir par des languettes de plomb, de telle manière qu'ils fassent dessins. Ce procédé a été employé au moyen âge.

Le second s'exécute en peignant sur verre, comme on peint sur porcelaine, avec des oxydes métalliques, en faisant cuire ensuite les verres. Dans les peintures sur vitraux, on réunit quelquefois les deux procédés, afin d'obtenir de plus beaux effets. Comme ces peintures doivent être transparentes, on rejette les couleurs opaques. Le peintre fait quelquefois usage des deux faces du verre pour produire des effets d'ombre très-variés ; les ombres sont placées du côté des spectateurs, et les clairs de l'autre côté.

MANGANÈSE (Mn = 27,50)

1021. **Historique.** — Le manganèse est un métal peu connu, que l'on ne rencontre pas dans la nature à l'état libre ; c'est sous la forme de bioxyde de manganèse qu'il existe le plus souvent. Scheele signala ce métal, en 1774, dans la terre qu'on appelait alors la *magnésie noire ;* quelque temps après, Gahn l'isola. On lui donna successivement les noms de *magnésium, manganésium* ou *manganèse.* A l'état métallique, le manganèse a peu d'importance ; il est grisâtre, difficile à fondre ; on peut le couler cependant. Au chalumeau à gaz, il brûle comme le fer en produisant une fumée qui est due à la formation d'un peu d'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4, analogue à l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, qu'on obtient dans les mêmes conditions.

1022. **Préparation du manganèse.** — On prépare le manganèse en réduisant l'un de ses oxydes par le charbon. On ne peut pas réduire les oxydes de manganèse par l'hydrogène, parce que ce gaz ne leur enlève qu'une portion de l'oxygène et ramène l'oxyde employé à un degré d'oxydation inférieur. Ordinairement on chauffe dans un creuset brasqué (1), pendant deux heures environ, un mélange de carbonate de manganèse et d'huile ; on trouve, après l'opération, au fond du creuset, un petit bouton de

(1) Un creuset brasqué est un creuset en argile réfractaire dans lequel on a fortement tassé du charbon réduit en poudre. Dans la partie centrale de ce charbon on pratique une cavité qui sert à réduire l'oxyde.

manganèse mêlé de charbon. Jusqu'ici on ne connaît pas de vase dans lequel on puisse fondre le manganèse pour le purifier. En effet, fondu dans un creuset d'argile ou de porcelaine, le manganèse réduit le creuset, il se combine avec le silicium et donne naissance à du siliciure de manganèse. On ne pourrait pas faire usage d'un vase en chaux, parce que si l'atmosphère dans laquelle s'opère la fusion est oxydante, il se fera du manganate de chaux, lequel étant fondu contient de l'oxyde de manganèse en dissolution.

1023. **Usages du manganèse.** — Le manganèse pur décompose l'eau à la température ordinaire, il donne lieu à un dégagement d'hydrogène en absorbant l'oxygène. A 100°, le courant d'hydrogène devient plus rapide. On pourrait faire des miroirs avec le manganèse, si le métal n'était pas si cassant.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE

Le manganèse forme avec l'oxygène le *protoxyde de manganèse* MnO, qui est une base salifiable ; l'*oxyde rouge de manganèse* Mn^3O^4, qui est un oxyde salin ; le *sesquioxyde de manganèse* Mn^2O^3, qui est une base salifiable moins énergique que le protoxyde ; le *bioxyde de manganèse* MnO^2, qui est un oxyde singulier ; l'*acide manganique* MnO^3, et l'*acide permanganique* Mn^2O^7.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE ($MnO = 35,50$)

1024. **Préparation.** — On prépare le protoxyde de manganèse en faisant passer un courant d'hydrogène sec (fig. 167) sur du bioxyde de manganèse chauffé au rouge : l'hydrogène s'empare d'une partie de l'oxygène du bioxyde pour former de la vapeur d'eau qui se dégage, et il reste du protoxyde de manganèse. Dans un tube, en B, on place le bioxyde de manganèse, on le chauffe au rouge, puis on fait arriver dessus de l'hydrogène préparé en A. Lorsque l'opération est bien conduite, qu'on a chauffé au rouge vif le bioxyde de man-

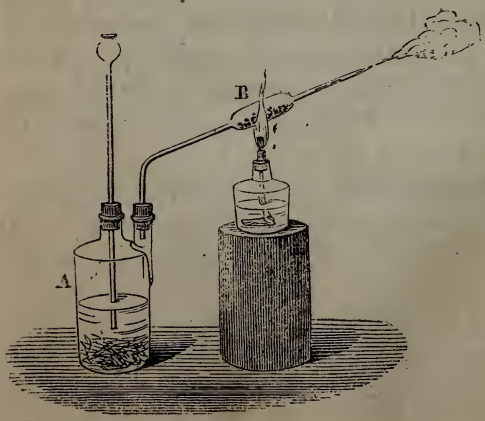

Fig. 167.

ganèse, on obtient pour résidu du protoxyde de manganèse de couleur verte.

1025. **Propriétés du protoxyde de manganèse.** — Le protoxyde de manganèse est une base assimilable à la potasse et à la soude. Il forme avec les acides des sels de teinte rosée. Quand on fait passer sur du bioxyde de manganèse un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique, on produit du protoxyde de manganèse en cristaux octaédriques réguliers d'un beau vert. Le protoxyde de manganèse absorbe facilement l'oxygène et se transforme, même à la température ordinaire, en sesquioxyde; à l'état hydraté, il est blanc.

1026. **Usages du protoxyde de manganèse.** — Cet oxyde n'a pas d'usage à l'état libre; à cause de sa belle couleur verte, on avait songé à l'employer en peinture, mais sans succès.

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE ($Mn^3O^4 = 114,50$)

1027. **Préparation.** — On rencontre dans la nature l'oxyde rouge de manganèse que les minéralogistes appelent *hausmanite.* Ce corps s'obtient lorsqu'on décompose le bioxyde de manganèse par la chaleur :

$$3MnO^2 = O^2 + Mn^3O^4.$$

On peut considérer Mn^3O^4 comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse :

$$Mn^3O^4 = MnO + Mn^2O^3.$$

Il est sans usage.

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE ($Mn^2O^3 = 79$)

1028. **Historique.** — Le sesquioxyde de manganèse existe dans la nature à l'état anhydre et à l'état hydraté. Quand il est anhydre, les minéralogistes lui donnent le nom de *braunite,* et quand il est hydraté, celui de *manganite.* Ordinairement on le trouve mélangé avec le bioxyde de manganèse. Sa couleur est d'un brun noirâtre. Le sesquioxyde de manganèse est une base faible, qui forme des sels avec les acides; il est soluble dans l'acide chlorhydrique préalablement refroidi; mais, par un contact prolongé avec lui, il dégage du chlore.

Le sesquioxyde de manganèse n'a pas d'usage.

BIOXYDE DE MANGANÈSE ($MnO^2 = 43,50$)

1029. **Historique.** — Le bioxyde de manganèse ou peroxyde de manganèse, connu en minéralogie sous le nom de *pyrolucite*, est appelé vulgairement *manganèse*. Ce corps est le plus important de tous les oxydes de manganèse à cause de ses usages. C'est une véritable richesse pour un pays quand il en renferme des mines, parce que c'est avec son concours qu'on prépare le chlore et l'oxygène. Dans la nature, on le rencontre dans les terrains primitifs et tertiaires, sous forme de beaux cristaux, mais le plus généralement en masse noirâtre. Ordinairement il est accompagné de chaux fluatée ou d'hydrates de sesquioxyde de fer et de manganèse. En France, on cite une foule de localités dans lesquelles on exploite le bioxyde de manganèse.

Parmi les dépôts naturels de bioxyde de manganèse on cite celui de Romanèche, près de Mâcon (Saône-et-Loire), et ceux d'Allemagne. Les départements de l'Allier, de la Dordogne, du Cher, de l'Aude, de l'Ariége, de la Haute-Garonne, des Vosges, sont plus ou moins riches en mines de manganèse. C'est la préparation du chlore qui a donné tant d'intérêt à ce minerai. Autrefois le bioxyde de manganèse avait une valeur nulle ; on le connaissait sous le nom de *magnésie noire*, quand Berthollet fit voir les avantages que pouvait rendre le chlore pour le blanchiment des tissus.

1030. **Propriétés du bioxyde de manganèse.** — Le bioxyde de manganèse est une matière noire qui communique aux mains une odeur analogue à celle de la fonte, quand on en touche beaucoup. Il est décomposable par la chaleur, et perd, en passant à l'état d'oxyde rouge, le tiers de l'oxygène qu'il contient.

Traité par l'acide chlorhydrique, il donne lieu à un dégagement de chlore et se transforme en protochlorure de manganèse :

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

1031. **Essai des manganèses.** — Comme le manganèse est principalement destiné à la fabrication du chlore, il est nécessaire de savoir combien il peut en faire dégager. Le minerai de manganèse n'est jamais pur ; ordinairement il est accompagné de sesquioxyde de fer, de carbonate de chaux, de baryte, d'oxyde rouge de manganèse, en un mot de matières qui peuvent absorber

du chlore et induire l'acheteur en erreur sur la valeur du minerai.

On essaye de plusieurs manières le bioxyde de manganèse : on peut calciner dans une cornue un poids donné de bioxyde, recueillir le gaz oxygène qui s'en dégage et le mesurer. On sait par expérience qu'un minerai de manganèse doit donner, à l'état de pureté, les deux tiers de l'oxygène qu'il contient. Il suffit d'effectuer les calculs relatifs à l'équivalent du bioxyde de manganèse pour en apprécier la valeur.

Le plus souvent on détermine la richesse du bioxyde de manganèse par le procédé de Gay-Lussac. Ce procédé est fondé sur la quantité de chlore qu'un poids donné de manganèse peut faire dégager. On sait par expérience que 3 gr. 98 de bioxyde de manganèse pur traités par de l'acide chlorhydrique concentré, donnent, à la température de 0° et à la pression 0,76, 1 litre de chlore gazeux ; par suite, on peut dire qu'un manganèse qui ne donnerait, dans les mêmes conditions, que 0 lit. 75 de chlore, renfermerait 25 pour cent de matières étrangères. Pour expérimenter, on met dans un petit matras A (fig. 168) 3 gr. 98 de bioxyde

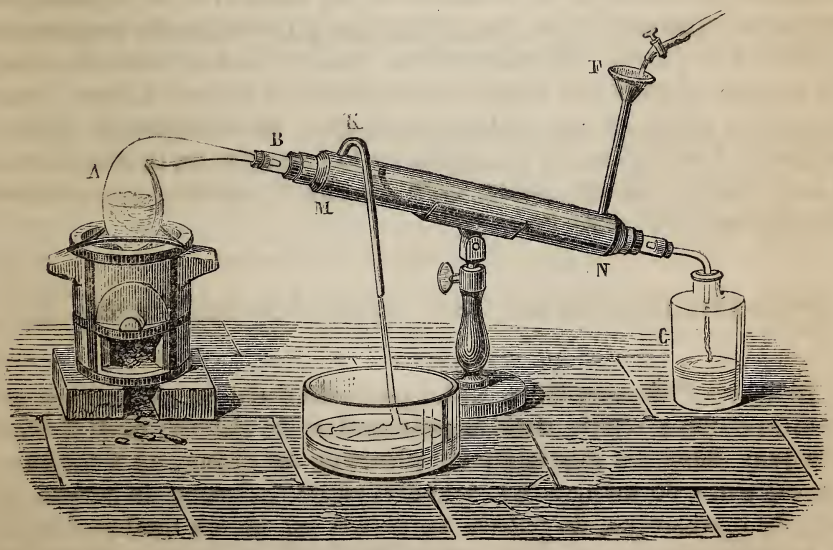

Fig. 168.

de manganèse avec 25 centimètres cubes, par exemple, d'acide chlorhydrique pur. On adapte à ce matras un tube BN que l'on fait plonger dans un flacon C ou dans un ballon contenant de l'eau et assez de soude pour absorber 1 litre de chlore, puis on chauffe graduellement le matras jusqu'à ce que tout le chlore

soit absorbé par la dissolution alcaline. Après l'opération, on ajoute à la dissolution assez d'eau pour en faire 1 litre, et on procède à l'essai chlorométrique, comme il a été dit précédemment (883).

1032. **Usages du bioxyde de manganèse.** — Le bioxyde de manganèse sert particulièrement pour la préparation du chlore et de l'oxygène. Dans les verreries, on ajoute du bioxyde de manganèse à la matière en fusion, afin de brûler par l'oxygène les produits provenant du carbone, qui donnent au verre une teinte désagréable, et pour décolorer le verre rendu verdâtre par le protoxyde de fer. Quelquefois on en introduit pour colorer le verre en violet. Le bioxyde de manganèse est le *savon des verriers.* En teinture, ce corps a été rejeté comme couleur ; mais il entre dans la teinture en bleu par l'indigo comme auxiliaire. Ainsi, pour teindre en bleu de cuve le coton, on le passe quelquefois dans une dissolution contenant du bioxyde de manganèse et de la potasse, avant de le plonger dans la cuve d'indigo. Le bioxyde de manganèse rend siccatives les huiles qui servent dans l'impression et dans la peinture. C'est avec lui qu'on fait la couleur *bistre,* lorsqu'on trempe un tissu successivement dans une dissolution de chlorure de manganèse, de chlorure de chaux ou de bichromate de potasse. En médecine, on a fait usage du bioxyde de manganèse contre les fièvres inflammatoires, contre la diarrhée atonique, et comme dessiccatif contre les dartres, la teigne, la gale. Dans l'analyse chimique on utilise le bioxyde de manganèse comme oxydant. A cet effet, on le purifie en le lavant et en le desséchant à une douce chaleur, parce qu'il contient toujours des nitrates qui se dissolvent dans l'eau.

PROTOCHLORURE DE MANGANÈSE ($MnCl = 63$)

1033. — **Préparation.** — Le protochlorure de manganèse est obtenu comme résidu dans la préparation du chlore ; mais il n'est pas pur. Dans les fabriques de chlorure de chaux, on a toujours un chlorure de manganèse mêlé d'oxyde de calcium, de baryte, de fer, de manganèse, de cobalt. Le cobalt est même quelquefois en si grande abondance qu'on exploite le résidu de la préparation du chlore pour l'en retirer. Lorsqu'on veut purifier le chlorure de manganèse, on délaye le chlorure brut dans l'eau, on le mêle avec de la craie en poudre, qui sature l'excès d'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux libre précipite le fer à l'état d'hydrate de peroxyde de fer ; on laisse déposer la partie insoluble, puis on décante la liqueur, qui renferme le chlorure de manga-

nèse. Pour avoir le protochlorure de manganèse, on ajoute à la dissolution un excès de carbonate de soude, qui donne un précipité blanc-rosé de carbonate de manganèse et de carbonate de chaux; on filtre la liqueur et on traite le précipité par l'acide chlorhydrique : il se forme du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium. Ce dernier étant très-soluble dans l'eau et ne cristallisant pas, on obtient, par la cristallisation, des cristaux de protochlorure de manganèse de couleur rosée.

1034. **Usages du protochlorure de manganèse.** — En teinture, on emploie quelquefois le chlorure de manganèse pour faire des couleurs brunes : par exemple, lorsqu'on passe un tissu successivement dans une dissolution de chlorure de manganèse et de potasse, de soude ou de chaux, on produit une couleur brune appelée *solitaire*. On a essayé autrefois le chlorure de manganèse pour épurer le gaz de l'éclairage, parce qu'il décompose les sels ammoniacaux qui accompagnent le gaz de la houille; mais le sesquioxyde de fer lui a été préféré pour cet usage. En médecine, on l'a vanté comme antichlorotique, antiseptique, désinfectant, et en gargarismes contre les aphthes.

SULFATE DE MANGANÈSE ($MnO,SO^3,HO = 84,50$)

1035. **Préparation.** — On prépare économiquement le sulfate de manganèse en chauffant à vase clos un mélange de bioxyde de manganèse et de fleur de soufre. Le soufre se change en acide sulfurique et forme du sulfate de manganèse; on dissout la matière dans l'eau, et on fait cristalliser le produit.

On pourrait aussi l'obtenir en faisant bouillir une dissolution de sulfate de protoxyde de fer et de bioxyde de manganèse : un précipité de sesquioxyde de fer se forme, et on a une dissolution de sulfate de protoxyde de manganèse. Il suffit de décanter la liqueur et de la faire cristalliser pour avoir le sel.

1036. **Propriétés du sulfate de manganèse.** — Le sulfate de manganèse présente en cristallisant une particularité digne de remarque. Lorsqu'on abandonne une dissolution de ce sel à une température comprise entre 0° et 6°, le sulfate de manganèse cristallise avec 7 équivalents d'eau, comme le sulfate de fer; il en prend la forme. Si la cristallisation s'opère entre 6° et 20°, le sel cristallise comme le sulfate de cuivre, avec 5 équivalents d'eau. Enfin, quand la cristallisation a lieu entre 20° et 30°, le sel cristallisé ne conserve plus que 4 équivalents d'eau; il est isomorphe

avec un sulfate de fer qu'on a obtenu de la même manière. Ces faits sont importants pour la théorie de l'isomorphisme.

1037. **Usages du sulfate de manganèse.** — Le sulfate de manganèse est particulièrement employé, dans la fabrication des toiles peintes, pour les couleurs brunes dites *solitaires*. Les indienneurs passent les tissus dans une dissolution de sulfate de manganèse, puis dans une dissolution de potasse ou de soude, et enfin dans de l'hypochlorite de chaux. L'étoffe incolore prend une teinte brune; mais, dans cette opération, il se fixe peu de sulfate de manganèse sur le tissu, la plus grande partie s'en va par le lavage.

Le sulfate de sesquioxyde de manganèse combiné avec le sulfate de potasse ou de soude, forme l'*alun de manganèse,* qui a pour formule $Mn^2O^3,3SO^3+KO,SO^3+24HO$.

Cet alun, de couleur violacée, pourrait servir en teinture s'il n'était pas d'un prix si élevé.

ACÉTATE DE MANGANÈSE ($MnO,C^4H^4O^4=95,50$)

1038. **Préparation.** — On obtient l'acétate de manganèse en traitant une dissolution de sulfate de manganèse par de l'acétate neutre de plomb; il se forme du sulfate de plomb insoluble et de l'acétate de manganèse soluble; on décante la liqueur et on la fait évaporer.

1039. **Usages de l'acétate de manganèse.** — L'acétate de manganèse est utilisé, comme le sulfate de manganèse, dans l'impression, pour faire les couleurs brunes. On plonge le tissu dans la dissolution de ce sel, puis dans une dissolution alcaline, et enfin dans du chlorure de chaux.

COMBINAISON DU MANGANÈSE AVEC LES BASES

Le manganèse forme avec l'oxygène deux acides : l'*acide manganique* et l'*acide permanganique,* qui n'existent qu'en combinaison avec les bases.

MANGANATE DE POTASSE ($KO,MnO^3=98,64$)

1040. **Préparation.** — On chauffe au rouge, pendant une heure environ, dans un creuset, parties égales de bioxyde de manganèse

et de nitrate de potasse ; on dissout le produit noir dans l'eau, le manganate de potasse se dissout complétement et colore la liqueur en vert, il reste un résidu formé d'un mélange de sesquioxyde et de bioxyde de manganèse. La dissolution est ensuite concentrée dans le vide, elle donne des cristaux de manganate de potasse.

On pourrait remplacer la potasse par la soude, on aurait un sel isomorphe avec le sulfate de soude ; mais il faut chauffer le mélange de bioxyde de manganèse et de nitrate de soude pendant 8 ou 10 heures.

1041. **Propriétés du manganate de potasse.** — Les manganates de potasse et de soude sont très-altérables ; on ne peut pas filtrer leurs dissolutions sur un filtre en papier sans qu'une décomposition ne se produise. Pour évaporer les cristaux à mesure qu'ils se forment dans le vide, on les place sur de la porcelaine poreuse ou sur une brique calcinée. On a soin de conserver les cristaux à l'abri de l'air, qui contient des particules capables d'en modifier la nature. Le manganate de potasse est détruit par les acides et même par l'eau. Lorsque dans une dissolution verte de manganate de potasse on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, immédiatement la liqueur passe au rouge, il se fait du permanganate de potasse, du sulfate de potasse. L'eau produit le même effet. C'est à cause de ces changements qu'on a donné au manganate de potasse le nom de *caméléon minéral.*

1042. **Usages.** — Le manganate de potasse n'est pas employé parce qu'il s'altère trop facilement.

PERMANGANATE DE POTASSE ($KO,Mn^2O^7 = 158,14$)

1043. **Préparation.** — Un des procédés les plus faciles à exécuter pour préparer le permanganate de potasse consiste à traiter par la chaleur un mélange de bioxyde de manganèse, de chlorate de potasse et de potasse caustique. Pour le succès de l'opération, on broie 2 parties de bioxyde de manganèse avec 1 partie de chlorate de potasse et 3 parties de potasse caustique ; on en fait une pâte que l'on chauffe ensuite dans un creuset au rouge sombre pendant deux heures et demie environ. Lorsque la matière a été suffisamment calcinée, on la dissout dans trois fois son poids d'eau ; la couleur de la dissolution est d'abord verte ; on y ajoute un peu d'acide azotique, jusqu'à ce que la liqueur devienne rouge ; de cette manière on sature l'excès d'alcali. On filtre ensuite la dissolution sur de l'amiante contenant des morceaux de verre pilés grossièrement. La liqueur évaporée un peu laisse

déposer des cristaux qu'on dessèche sur du biscuit de porcelaine.

1044. **Propriétés du permanganate de potasse.** — Le permanganate de potasse cristallise mieux que le manganate; il est fort instable, par suite, c'est un oxydant très-énergique; dissous dans l'eau, il a une couleur rouge intense. Quand on verse de sa dissolution sur un corps oxydable, il se décolore : par exemple, l'acide sulfureux décolore le permanganate de potasse en produisant du sulfate de manganèse. La plupart des matières organiques sont détruites par le permanganate de potasse, qui leur cède une partie de son oxygène. Le tannin, l'acide oxalique, le sucre, s'oxydent aux dépens du permanganate et le décolorent. Le papier produit le même effet; c'est à cause de cela qu'on ne peut pas filtrer une dissolution de permanganate de potasse sur les filtres ordinaires.

1045. **Usages du permanganate de potasse.** — Le permanganate agissant comme oxydant très-énergique, sert de réactif pour faire passer le fer à l'état de sesquioxyde. Dans l'industrie, on oxyde avec le permanganate de potasse les produits du phénols, l'aniline; on s'en sert pour donner une teinte rosée à l'eau de Javelle. Dans les laboratoires, on l'emploie comme réactif.

CARACTÈRES DES SELS DE MANGANÈSE

Les sels de manganèse sont généralement incolores ou légèrement colorés en rose. Quand on a un sel de manganèse ou un minerai dans lequel on soupçonne la présence du manganèse, on en fait fondre avec du carbonate de potasse ou de soude; s'il y a du manganèse, il se forme du manganate de potasse qui, dissous dans l'eau, la colore en vert. Cette propriété est caractéristique.

Les alcalis donnent un précipité blanc qui brunit à l'air, avec les sels de protoxyde de manganèse.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité de sulfure de manganèse couleur chair.

FER (Fe = 28)

1046. **Historique.** — Parmi les métaux, le fer occupe le premier rang à cause de son abondance dans la nature et de ses applications. A l'état de pureté, le fer est très-rare; il est même presque impossible de l'avoir absolument pur.

Le fer pur jouit de la propriété de s'aimanter sous l'influence

d'un courant électrique, et, dès que le courant cesse, il perd aussitôt la propriété magnétique. Lorsque le fer n'est pas suffisamment pur, qu'il contient du charbon, il lui faut un certain temps pour se désaimanter.

Le fer le plus pur renferme encore de 2 à 5 millièmes de matières étrangères telles que du charbon, du silicium et des traces de soufre ou de phosphore.

Dans les arts, le fer le plus pur est le fil de fer pour pianos, ou le fil d'archal, qui peut s'étirer en fil très-fin.

Pour avoir du fer chimiquement pur, il faut réduire l'oxyde de fer par l'hydrogène. A cet effet, on fait passer un courant d'hydrogène dans un tube de verre contenant du sesquioxyde de fer qu'on chauffe à la lampe (fig. 169). L'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde; il reste du fer sous forme d'une poudre grise. Pour le conserver, il faut fermer à la lampe les deux pointes du tube où se trouve le fer pendant qu'il est plein d'hydrogène. Le fer très-divisé est tellement avide d'oxygène qu'il prend feu dès qu'on le répand à l'air. C'est à cause de cette propriété qu'on lui a donné le nom de *fer pyrophorique.*

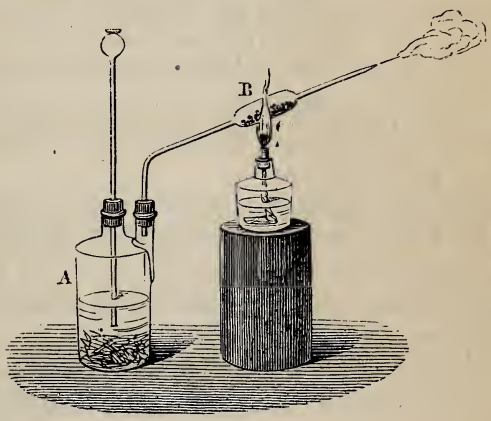

Fig. 169.

On obtiendrait également du fer pur en faisant passer dans un tube de verre un courant d'hydrogène sur du chlorure de fer chauffé au rouge. Il se fait sur les parois du tube une couche miroitante et brillante dans laquelle on observe de petits cristaux cubiques de fer.

Fig. 170.

On a essayé de réduire le protochlorure de fer par des métaux plus avides de chlore, comme le zinc. Par exemple, on remplit (fig. 170) un creuset BC de zinc en grenaille et de chlorure de fer, puis on recouvre ce mélange d'un vase de fer B, percé en son centre A d'une petite ouverture. Après avoir luté l'appareil, à la jonction des deux vases, avec de l'argile, on le soumet à une température élevée; le zinc entre en vapeur en se transformant en chlorure de zinc, et le fer reste dans l'intérieur sous forme de lamelles cristallines.

1047. **Propriétés physiques du fer.** — Le fer est un métal d'un gris bleuâtre; à l'état de pureté, il est presque blanc. La texture du fer varie beaucoup, selon la manière dont il a été travaillé : le fer pur qui a été battu et étiré dans tous les sens, a une texture à petits grains; mais dès qu'il a été martelé, il devient fibreux. C'est par le martelage ou le laminage que l'on fait passer le fer de l'état grenu à l'état fibreux. La texture fibreuse est très-recherchée par les industriels. Un fer de bonne qualité présente cette texture fibreuse qu'on désigne sous le nom de *fer nerveux*. Mais cet état n'est pas permanent; un fer fibreux peut devenir cassant par le choc, comme on le constate dans les essieux de voiture, qui se modifient par le choc répété. Sous l'influence du temps, le fer perd aussi sa propriété fibreuse; c'est en partie la cause de la rupture des essieux. Dans les chemins de fer, au son que rend un essieu par le choc on reconnaît souvent son degré de résistance.

Le fer est regardé comme le plus résistant de tous les métaux : un fil de fer de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous le poids de 250 kilogrammes; un fil de cuivre de même diamètre exige, pour se rompre, 137 kilogrammes, et un fil de platine 124 kilogrammes.

La rupture des fils de fer dans les ponts suspendus est due à la propriété qu'a le fer de changer d'état au bout d'un temps plus ou moins long. Lorsque le fer est porté à la température du rouge blanc, il se ramollit, prend l'état pâteux, il se laisse travailler. Deux barres de fer chauffées au rouge blanc peuvent être facilement soudées ensemble sans interposition d'un autre métal. Le sable qu'on jette sur le fer en fusion sert à empêcher le fer de s'oxyder, il se fait un silicate de fer fusible qui sert de fondant comme le borax.

La densité du fer forgé varie entre 7,7 et 7,9. Le fer n'entre en fusion qu'à la température la plus élevée que l'on puisse produire dans les fourneaux à vent. La température de fusion du fer est d'environ 1500°; c'est à peu près le point de fusion du platine. C'est sur cette température que l'on s'appuie lorsqu'on veut essayer un creuset. Pour cela, on remplit le creuset de pointes ou clous de Paris, et on le chauffe jusqu'à leur fusion; si le creuset résiste, on le considère comme de bonne qualité. La présence du charbon, du soufre, du phosphore, du sable, change le point de fusion du fer. Le métal devient plus fusible lorsqu'il renferme des matières étrangères.

1048. **Propriétés chimiques du fer.** — Le fer est très-oxydable; c'est sur cette propriété qu'est fondée la décomposition

de l'eau, lorsqu'on en fait passer la vapeur sur du fer chauffé au rouge. L'action de l'air limite nécessairement les usages de ce métal. L'air sec et même l'oxygène sec n'ont pas d'action sur le fer à la température ordinaire. Dans l'air humide, le fer s'oxyde, il se recouvre d'une couche appelée *rouille*. Cette oxydation se fait plus rapidement sous l'influence de l'acide carbonique de l'air; elle dépend aussi de l'état du fer, car un fer rugueux est attaqué plus vite qu'un fer poli. Quand on expose un faisceau de fils de fer à l'air humide ou qu'on l'abandonne dans de l'eau aérée, au bout de peu de temps il est oxydé, il est rouillé.

La *rouille* est un phénomène complexe : en effet, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, le fer se change en carbonate de protoxyde de fer, qui, absorbant de l'oxygène, se transforme en hydrate de peroxyde de fer, et l'acide carbonique s'unit alors à de l'ammoniaque qui se produit ; il se forme du carbonate d'ammoniaque.

Qu'on verse une goutte d'eau sur un rasoir, il en résulte bientôt une tache de rouille qui se propage comme un ulcère. Si l'on remplace un rasoir par une lame de sabre, on pourra confondre la tache de rouille avec une tache de sang, lorsqu'on n'y prend pas garde, parce que de la rouille chauffée légèrement dans un tube de verre fermé par un bout laisse dégager de l'ammoniaque, qui bleuit le tournesol rouge.

Lorsqu'un morceau de fer se pique en un point, la rouille qui s'y développe pénètre à l'intérieur et peut finir par le perforer. Cet effet tient à un phénomène galvanique. Le fer et la petite couche de rouille constituent les deux éléments d'une pile dans laquelle la rouille joue le rôle d'élément négatif et le fer celui d'élément positif; un courant s'établit, l'eau est décomposée, il se dégage de l'hydrogène, et l'oxygène se porte sur le fer. On peut constater ce phénomène en mettant de la limaille de fer dans de l'eau à l'air; au bout de quelque temps, il se forme de l'hydrate de sesquioxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène que l'on peut recueillir en recouvrant l'eau d'une cloche également pleine d'eau.

1049. **Conservation du fer.** — Le fer se recouvre promptement d'une couche de rouille soit dans l'air, soit dans l'eau ; mais dans une eau rendue alcaline par un peu de carbonate de potasse ou de soude ou par de la chaux, le fer se conserve, il ne s'oxyde pas. Ordinairement on préserve le fer de l'oxydation soit en le recouvrant d'une couche de zinc, ce qui constitue le *fer galvanisé,* soit en le revêtant d'une couche d'étain, ce qui produit le *fer-blanc,* soit enfin en lui donnant une couche de peinture.

COMBINAISONS DU FER AVEC L'OXYGÈNE

Le fer forme avec l'oxygène trois combinaisons : le *protoxyde de fer* FeO, qui est une base énergique ; le *sesquioxyde de fer* Fe^2O^3, qui est une base faible analogue à l'alumine; enfin l'*acide ferrique* FeO^3, analogue à l'acide manganique.

Les deux premiers composés, en s'unissant, constituent l'*oxyde de fer magnétique* Fe^3O^4, qui se comporte comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer :

$$Fe^3O^4 = FeO, Fe^2O^3.$$

L'*oxyde des battitures,* c'est-à-dire l'oxyde de fer qu'on engendre sous forme d'écailles lorsqu'on bat le fer, est un composé complexe de protoxyde et de sesquioxyde de fer ; il a pour formule, selon Berthier, $4FeO, Fe^2O^3$, et selon Mosander, $6FeO, Fe^2O^3$.

PROTOXYDE DE FER ($FeO = 36$)

1050. **Préparation.** — Le protoxyde de fer est une base énergique qu'on ne peut isoler dans un état de pureté parfaite. Au contact de l'air, il passe du gris au vert noirâtre, puis au brun jaunâtre, en absorbant de l'oxygène à l'air et en se transformant en sesquioxyde de fer. Quand on verse une dissolution de potasse caustique dans du sulfate de protoxyde de fer, on obtient une dissolution de sulfate de potasse et un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de fer; mais ce précipité ne peut être isolé sans s'altérer à l'air. Suivant M. Liebig, on a du protoxyde de fer en calcinant de l'oxalate de protoxyde de fer.

1051. **Usages du protoxyde de fer.** — A l'état isolé, le protoxyde de fer n'a pas d'usage; mais combiné avec les acides, il joue un grand rôle dans l'industrie. C'est lui qui colore les verres de bouteille et les fondants en vert foncé.

SESQUIOXYDE DE FER ($Fe^2O^3 = 80$)

1052. **Historique.** — Le sesquioxyde de fer ou peroxyde de fer est très-répandu dans la nature à l'état anhydre et à l'état hydraté. A l'état anhydre, les minéralogistes lui donnent le nom

de *fer oligiste ;* on le rencontre principalement dans l'île d'Elbe, sous forme de cristaux rhomboédriques aplatis et brillants, presque noirs ; réduit en poudre, il est d'un rouge foncé.

Le *fer spéculaire* est du sesquioxyde de fer que l'on rencontre dans les fissures volcaniques, sous forme de lames minces, brillantes comme un miroir. C'est à cause de cette propriété que les minéralogistes l'ont ainsi désigné. Sous forme de masses compactes d'un rouge intense, le sesquioxyde de fer naturel est appelé *hématite rouge* ou *sanguine.*

On rencontre aussi dans la nature un sesquioxyde de fer hydraté appelé par les minéralogistes *limonite,* parce que c'est lui qui colore les argiles et les terrains limoneux.

1053. **Préparation du sesquioxyde de fer.** — On calcine dans une cornue du sulfate de protoxyde de fer ; une décomposition a lieu, il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique monohydraté, et il reste dans la cornue du sesquioxyde de fer sous la forme d'une poudre rouge :

$$2(FeO,SO^3)=Fe^2O^3+SO^3+SO^2.$$

Cette matière rouge, calcinée, acquiert une dureté comparable à celle du rubis. Dans les laboratoires, on obtient de l'hydrate de peroxyde de fer en versant de la potasse ou de l'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer. Il se fait un précipité de sesquioxyde qui, filtré et desséché, peut servir comme le sesquioxyde de fer ordinaire. Quand on a précipité l'oxyde par la potasse, il reste toujours dans l'oxyde de fer un peu d'alcali qu'on n'arrive à séparer qu'en faisant bouillir longtemps le précipité avec de l'eau pure et en filtrant ensuite le mélange.

1054. — **Propriétés du sesquioxyde de fer.** — Le sesquioxyde de fer est isomorphe avec l'alumine ; par suite, il peut la remplacer dans ses combinaisons. C'est un oxyde tantôt actif et tantôt passif, c'est-à-dire que dans certains cas il a les caractères des sels de fer, et dans d'autres il semble les perdre. Par exemple, les acides les plus faibles peuvent le dissoudre ; mais s'il a été calciné, il n'est plus attaqué que par les acides les plus énergiques.

1055. **Usages du sesquioxyde de fer.** — Le sesquioxyde de fer, sous les noms de *colcothar,* de *rouge d'Angleterre,* sert dans la peinture à l'huile pour produire la couleur rouge. C'est avec lui qu'on peint les carreaux des appartements, les grilles, qu'on polit l'argenterie et les glaces, qu'on fait la pâte à rasoir. Dans la teinture et dans l'impression, il est la base des mordants pour

couleurs brunes. On utilise dans l'impression sa propriété active et sa propriété passive pour modifier certaines couleurs : ainsi, lorsqu'on a passé un tissu dans un bain de garance, on peut en changer la couleur en appliquant dessus du sesquioxyde de fer dans un état actif et dans un état rendu passif par la calcination. Si l'on plonge alors l'étoffe dans une dissolution de prussiate jaune de potasse, on a du bleu de Prusse là où le fer est actif, et il ne se produit rien là où le fer est passif.

Le sesquioxyde de fer colore les fondants qu'on fait entrer dans la préparation du verre en jaune rougeâtre. En médecine, on emploie l'eau rendue ferrugineuse par le sesquioxyde de fer comme un astringent et un tonique, quand le sang est pauvre : par exemple, dans le cas de la chlorose. En agriculture, lorsque les feuilles sont jaunâtres, on les arrose quelquefois avec une dissolution très-étendue d'eau ferrugineuse pour leur rendre la couleur verte. C'est ainsi qu'on donne de l'activité aux arbres fruitiers tels que les orangers, les citronniers; mais il faut opérer avec une eau très-légèrement ferrugineuse, parce qu'au lieu de favoriser la végétation, on l'arrêterait.

Le sesquioxyde de fer est, après la magnésie, le meilleur contre-poison de l'arsenic.

1056. **Ocres.** — Sous le nom d'*ocres* on comprend de nombreuses espèces d'argiles contenant du sesquioxyde de fer en proportion variable. Les ocres sont jaunes lorsque le sesquioxyde de fer est hydraté, elles sont rouges quand on leur fait subir une calcination de manière à rendre l'oxyde de fer anhydre.

Les ocres les plus remarquables sont :

1° La *sanguine,* qu'on trouve particulièrement en Allemagne; elle sert à faire des crayons rouges.

2° Le *bol d'Arménie,* qu'on tire des environs de Saumur et de Blois; on l'emploie en peinture.

3° L'*ocre jaune,* qu'on trouve principalement dans le voisinage du Cher, de la Nièvre, dans la Brie; on le lave et on le calcine pour en faire l'ocre rouge qui est utilisé en peinture.

4° La *terre d'Ombre,* qui vient de la province d'Ombrie, en Italie, et du Levant; elle sert en peinture.

5° La *terre de Sienne,* qui vient de Sienne, en Italie; calcinée, elle entre dans la peinture comme couleur d'un brun rougeâtre.

6° Le *brun de Prusse,* qui est le résidu de la calcination du bleu de Prusse, est du sesquioxyde de fer; on s'en sert en peinture.

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE ($Fe^3O^4 = 116$)

1057. **Historique.** — On trouve dans la nature, et particulièrement en Suède, un oxyde de fer appelé *oxyde magnétique,* parce qu'il a la propriété d'attirer la limaille de fer. C'est avec cet oxyde qu'on fait l'*aimant naturel* des laboratoires. On le regarde comme un corps formé de protoxyde et de sesquioxyde de fer. L'oxyde magnétique est le minerai de fer le plus pur. En Suède et en Russie, il en existe des couches épaisses qu'on exploite depuis longtemps. C'est à cause de cela que l'on dit que les fers de Suède sont les plus estimés.

Tous les oxydes de fer sont magnétiques, c'est-à-dire attirables à l'aimant ; mais tous n'ont pas la propriété polaire, c'est-à-dire d'attirer la limaille de fer ; il n'y a que l'oxyde de fer magnétique proprement dit qui jouisse de cette propriété.

1058. **Préparation de l'oxyde magnétique.** — On peut obtenir de l'oxyde de fer magnétique en faisant passer de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine sur des fils de fer chauffés au rouge. Après l'expérience, on aperçoit à la loupe, sur les fils de fer, une infinité de petits cristaux de forme octaédrique, très-réguliers, d'oxyde de fer magnétique ayant la propriété d'aimanter.

1059. **Usages de l'oxyde magnétique.** — L'oxyde de fer magnétique sert comme minerai de fer.

ACIDE FERRIQUE ($FeO^3 = 52$)

1060. **Préparation.** — On prépare l'acide ferrique en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse dans laquelle on a mis de l'hydrate de peroxyde de fer ; mais pour que l'expérience réussisse, il faut ajouter, de temps en temps, de la potasse caustique à la liqueur afin qu'il y ait toujours un excès de potasse. Il se forme du ferrate de potasse qui, étant presque insoluble dans une dissolution de potasse, se dépose sous la forme d'une poudre noire. On recueille le précipité et on le fait sécher sur un morceau de porcelaine dégourdie.

1061. **Propriétés de l'acide ferrique.** — L'acide ferrique ne peut pas être isolé, parce que le ferrate de potasse, qui est très-peu stable, se décompose rapidement en sesquioxyde de fer et en

oxygène. Le ferrate de potasse est une curiosité de laboratoire qui sert à démontrer les analogies du ferrate et du manganate de potasse.

COMBINAISONS DU FER AVEC LES PRINCIPAUX ACIDES

Le fer forme avec les acides sulfurique, azotique, acétique, des sels qui ont une grande importance dans l'industrie.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER
($FeO,SO^3+7HO=139$)

1062. **Historique.** — Il existe deux sulfates de fer, le sulfate de protoxyde de fer FeO,SO^3+7HO, appelé *couperose verte, vitriol vert*, et le sulfate de sesquioxyde de fer $Fe^2O^3,3SO^3$. Mais le premier est le plus remarquable.

1063. **Préparation du sulfate de protoxyde de fer ou sulfate ferreux.** — Près de Paris, on prépare le sulfate ferreux en plongeant du fer dans de l'acide sulfurique étendu d'eau ; une décomposition a lieu, l'oxyde de fer qui se forme s'unit à l'acide sulfurique ; on concentre la liqueur et on l'abandonne à elle-même, le sulfate de fer cristallise. Dans cette opération, on a deux buts : on veut décaper le fer qui sert à la fabrication du fer-blanc, et avec le résidu on se propose de préparer du sulfate de protoxyde de fer. Dans certaines localités, on grille les schistes pyriteux, qui sont du bisulfure de fer, ou, suivant leur état, on les expose à l'air humide : ces schistes se *délitent,* c'est-à-dire tombent en poussière, et le sulfure de fer se transforme en sulfate de protoxyde de fer. Il suffit de le dissoudre et de le faire cristalliser.

Depuis qu'on utilise les pyrites pour avoir du soufre, souvent on les calcine dans des cornues ; une portion du soufre se dégage, il reste alors dans la cornue un sulfure de fer magnétique en poudre, qui, à l'air humide, devient du sulfate de protoxyde de fer. Quel que soit le mode de traitement des pyrites, on a une dissolution de sulfate de fer que l'on concentre pour que le sulfate de fer puisse cristalliser. Les pyrites ne contiennent pas seulement du bisulfure de fer, elles renferment d'autres matières étrangères, et principalement de l'alumine, de sorte qu'on obtient à la fois une dissolution de sulfate de fer et de sulfate d'alumine ; mais le sulfate de fer étant moins soluble que le sulfate d'alumine, cristallise le premier.

Les eaux mères qui renferment le sulfate d'alumine, additionnées de sulfate de potasse, donnent ensuite des cristaux d'alun. Il suffit de dissoudre ces cristaux et de les faire cristalliser de nouveau pour les purifier.

1064. **Impuretés du sulfate de fer.** — Le sulfate de protoxyde de fer ainsi préparé n'est pas pur, parce que les pyrites de fer contiennent toujours des traces d'oxyde de cuivre, de zinc, de manganèse, mélangées avec de l'alumine, de la magnésie, de la chaux. Il est presque impossible d'avoir du sulfate de fer exempt de ces matières, leur présence n'altérant en rien la forme cristalline. Il y a deux oxydes qui peuvent nuire dans certaines opérations de teinture, ce sont les oxydes de cuivre et d'aluminium. On reconnaît que du sulfate de fer contient du cuivre lorsque en plongeant dans sa dissolution une lame de fer, elle finit par se recouvrir d'une couche de cuivre rouge. Dans l'industrie, on se débarrasse du cuivre en introduisant des lames de fer dans la dissolution de sulfate de fer.

Pour voir s'il y a de l'alumine dans du sulfate de fer, on en fait une dissolution et on y ajoute de l'acide tartrique et un peu d'ammoniaque, puis on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque, le fer est précipité à l'état de sulfure. On filtre la liqueur qui contient l'alumine, on la fait évaporer; s'il y a un résidu, il indique la présence de l'alumine. En teinture et dans l'impression, il est souvent nécessaire de savoir si le sulfate de fer contient de l'oxyde de cuivre ou de l'alumine. L'oxyde de cuivre, en effet, peut changer la nuance d'une teinture ou d'une impression. L'alumine est la cause d'accidents dans l'application de l'indigo pour noir; lorsque l'alumine domine, elle tend à développer des couleurs qui gênent dans l'uniformité de la nuance.

1065. **Vitriol de Salzbourg.** — Sous le nom de *vitriol de Salzbourg* on trouve dans le commerce un sulfate de fer formé de 3 équivalents de sulfate de protoxyde de fer et de 1 équivalent de sulfate de cuivre; ce vitriol sert particulièrement dans la teinture en noir.

1066. **Propriétés du sulfate de protoxyde de fer.** — Le sulfate de protoxyde de fer ou sulfate ferreux a une couleur légèrement verdâtre. Exposé à l'air, il se recouvre d'une couche de sulfate de sesquioxyde de fer. Le sulfate ferreux a une saveur astringente et styptique comme celle de l'encre; il cristallise en prismes rhomboïdaux avec 7 équivalents d'eau. Soluble dans deux fois son poids d'eau froide, il l'est dans les trois quarts de son poids d'eau bouillante. Quand on le fait cristalliser à une température de 80°, il ne conserve que 4 équivalents d'eau;

anhydre, il est blanc. Le sulfate de protoxyde de fer est insoluble dans l'alcool; calciné, il se décompose en acide sulfureux, en acide sulfurique et en sesquioxyde de fer. C'est un réducteur très-énergique; à cause de cette propriété on s'en sert pour désoxyder les sels; il précipite l'or à l'état pulvérulent. Le sulfate de protoxyde de fer se recouvre souvent d'une couche de sulfate de sesquioxyde de fer ; on le purifie en le dissolvant dans l'eau et en le faisant bouillir avec de la limaille de fer, qui ramène le sulfate de sesquioxyde à l'état de sulfate de protoxyde.

1067. **Usages du sulfate de protoxyde de fer.** — Le sulfate de protoxyde de fer est un mordant employé en teinture; il est la base des noirs et des gris; c'est avec lui qu'on prépare l'encre et presque tous les sels de fer. L'encre ordinaire est formée d'une dissolution de sulfate de fer et de noix de galle, augmentée d'une petite quantité de sulfate de cuivre, qui donne au liquide le reflet bleuâtre. On ajoute à la dissolution un peu de gomme afin de tenir les matières en suspension. Autrefois on vendait sous le nom d'*encre de la petite vertu* de l'encre qui noircissait lorsqu'elle avait été déposée sur le papier. La réaction tenait à ce que le protoxyde de fer se changeait en sesquioxyde sur le papier même. C'est avec le sulfate de protoxyde de fer qu'on précipite l'or à l'état de division pour les besoins des arts, qu'on prépare l'acide sulfurique de Nordhausen, le bleu de Prusse, le colcothar, la cuve d'indigo. En médecine, on en fait usage comme astringent, dans les hémorragies scorbutiques, dans la chlorose, le diabète, les maladies de cœur, etc.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER
($Fe^2O^3,3SO^3 = 200$)

1068. **Préparation.** — Le sulfate de sesquioxyde de fer ou le sulfate ferrique se forme toutes les fois qu'on oxyde le sulfate ferreux. Le chlore, l'acide azotique ou simplement le contact prolongé de l'air, transforment le sulfate ferreux en sulfate ferrique.

On l'obtient aussi en versant dans une dissolution de sulfate ferreux une quantité de potasse insuffisante pour précipiter tout l'oxyde de fer à l'état de sesquioxyde.

Ce sel n'est pas employé directement ; il est considéré comme le résultat de la modification que subit le sulfate ferreux.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE FER

($FeO,AzO^5+7HO=153$)

1069. **Préparation.** — On verse dans une dissolution d'azotate de baryte ou de chaux du sulfate ferreux, une décomposition a lieu, il se forme du sulfate de baryte ou de chaux qui se dépose, et l'azotate de fer reste en dissolution.

On peut encore l'obtenir en dissolvant à froid de la limaille de fer dans de l'acide azotique étendu ; mais ainsi préparé, il contient toujours de l'azotate d'ammoniaque qui prend naissance pendant la réaction.

1070. **Usages de l'azotate de protoxyde de fer.** — On ne se sert guère de ce sel que dans l'impression pour noir, lorsqu'il faut faire un noir à l'indigo, par exemple. En médecine, on l'a proposé comme antidiarrhéique puissant.

NITRO-SULFATE FERRIQUE

1071. **Préparation.** — On obtient le nitro-sulfate ferrique en versant peu à peu du sulfate de fer dans de l'acide azotique jusqu'à ce que la liqueur marque 56° à l'aréomètre Baumé. Il faut environ six jours pour que ce sel, qu'on obtient à l'état liquide à la température ordinaire, soit dans un état convenable.

1072. **Usages du nitro-sulfate ferrique.** — On fait usage du nitro-sulfate ferrique en dissolution dans la teinture et dans l'impression, comme mordant pour les couleurs noires et comme couleur chamois. Il présente cet avantage sur le sulfate de fer qu'étant suroxydé avant d'être appliqué sur le tissu, il ne le fatigue pas autant.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE SOUFRE

Le fer forme avec le soufre un grand nombre de combinaisons parmi lesquelles nous remarquerons le *protosulfure de fer* FeS et le *bisulfure de fer* FeS^2.

PROTOSULFURE DE FER ($FeS = 44$)

1073. **Préparation.** — On chauffe dans un creuset un mélange de limaille de fer et de soufre en excès. Il se forme du sulfure de fer qui renferme presque toujours un excès de soufre. Pour le purifier, on le fait fondre dans un creuset brasqué, le soufre alors se combine avec le charbon et se dégage sous forme de vapeur de sulfure de carbone.

On produit du protosulfure de fer toutes les fois qu'on précipite un sel de protoxyde de fer par du sulfhydrate d'ammoniaque ou un sulfure alcalin. Le sulfure hydraté qu'on obtient alors a la forme d'une poudre noire.

1074. **Propriétés du protosulfure de fer.** — Le protosulfure de fer est assez rare dans la nature; cependant on le rencontre quelquefois dans les mines de houille, où il engendre des combustions spontanées de charbon par suite de la chaleur qu'il développe en s'oxydant au contact de l'air. Le soufre et le fer peuvent agir l'un sur l'autre à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité, et donner naissance à du sulfure de fer éminemment inflammable. Si l'on mélange, en effet, dans une terrine de la limaille de fer avec de la fleur de soufre et si l'on arrose le mélange, la température s'élève, la pâte prend une couleur foncée, et au bout de quelques heures, la combinaison s'est faite. Lorsque l'on opère sur une masse un peu considérable de matière, la réaction est des plus vives, il y a projection du mélange. Les anciens chimistes croyaient que les volcans étaient dus à des réactions analogues, de là le nom de *volcan de Lemery* donné à cette expérience, du nom de son auteur. Le protosulfure de fer est insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

1075. **Usages du protosulfure de fer.** — Ce sel est employé à la préparation de l'hydrogène sulfuré. On l'a essayé comme antidote du sublimé corrosif.

BISULFURE DE FER ($FeS^2 = 60$)

1076. **Historique.** — Le bisulfure de fer, qu'on appelle encore *pyrite martiale* ou simplement *pyrite,* existe dans la nature sous forme de cristaux cubiques ou dodécaédriques. Sa couleur est

d'un jaune de laiton. Le bisulfure de fer fait feu au briquet; il a pour densité 4,98. On trouve certaines pyrites, appelées *pyrites blanches*, qui s'effleurissent facilement à l'air en absorbant de l'oxygène et se transforment en sulfate de fer. La pyrite n'est pas attaquée par les acides étendus, tandis que le protosulfure de fer l'est.

Dans les laboratoires, on obtient le bisulfure de fer en chauffant du protosulfure de fer divisé avec la moitié de son poids de soufre, jusqu'à ce que l'excès de soufre se soit volatilisé.

1077. **Usages du bisulfure de fer.** — Le bisulfure de fer, qui n'avait pas d'usage, est recherché aujourd'hui pour préparer l'acide sulfurique. En grillant les pyrites on produit du gaz acide sulfureux que l'on fait arriver dans les chambres de plomb; mais le sesquioxyde de fer qu'on a pour résidu n'a jusqu'ici aucune valeur. Souvent aussi on emploie le bisulfure de fer pour faire le sulfate de fer. Quand le sulfure se trouve dans un grand état de division, exposé à l'air, il se change en sulfate. Quelquefois on distille d'abord le bisulfure de fer pour en extraire une portion du soufre, il reste un sous-sulfure de fer qui, à l'air, devient du sulfate. L'éclat de la pyrite a donné lieu bien souvent à des erreurs; autrefois on fabriquait des boutons d'or avec le bisulfure cristallisé et quelques petits bijoux de peu d'importance; mais les réactifs des sels de fer permettent toujours de reconnaître immédiatement la présence du fer.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CHLORE

On connaît deux combinaisons du fer avec le chlore, le *protochlorure de fer* FeCl et le *sesquichlorure de fer* Fe^2Cl^3.

PROTOCHLORURE DE FER (FeCl = 63,50)

1078. **Préparation.** — On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore dans un tube sur du fer chauffé au rouge, en ayant soin que le chlore n'arrive pas en excès, parce qu'il se formerait du sesquichlorure.

Dans l'industrie, on le prépare en chauffant dans une bassine de fonte de la limaille de fer avec de l'acide chlorhydrique tant qu'il se produit un dégagement d'hydrogène. La liqueur refroidie et évaporée donne des cristaux verts de protochlorure de fer ayant pour formule FeCl+6HO.

1079. **Usages du protochlorure de fer.** — Le protochlorure de fer est un agent réducteur employé en teinture comme mordant, particulièrement pour faire les couleurs d'abricot ou les rouges aventurine. En médecine, on en fait usage comme tonique.

SESQUICHLORURE DE FER ($Fe^2Cl^3 = 162,50$)

1080. **Préparation.** — Le sesquichlorure de fer se forme lorsqu'on chauffe du fer dans un courant de chlore en excès; on obtient ainsi de belles paillettes irisées d'un vert foncé.

Dans l'industrie, on prépare le sesquichlorure de fer en dissolvant dans de l'eau régale de petits morceaux de fer; de cette manière on l'a immédiatement en dissolution.

1081. **Propriétés du sesquichlorure de fer.** — Le sesquichlorure ou chlorure ferrique est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

1082. **Usages.** — Le chlorure ferrique sert comme mordant pour les couleurs abricot, rouge-aventurine; avec lui on a une nuance plus nette et plus franche qu'avec les autres mordants de fer. C'est un tonique.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CYANOGÈNE

Le fer forme avec le cyanogène des cyanures correspondant aux oxydes de fer, savoir le *protocyanure de fer* FeCy, le *sesquicyanure de fer* Fe^2Cy^3. Ces deux cyanures, en se combinant, engendrent un cyanure magnétique Fe^3Cy^4 analogue au fer magnétique.

Le protocyanure de fer et le sesquicyanure pris isolément n'ont aucune importance; mais combinés avec d'autres cyanures, ils jouent un grand rôle dans l'industrie et dans les laboratoires.

CYANOFERRURE DE POTASSIUM
($FeCy+2KCy+3HO = 211,28$)

1083. **Historique.** — Le protocyanure de fer se combine avec le cyanure de potassium et forme un sel appelé *cyanoferrure de potassium, ferrocyanure de potassium, prussiate jaune de potasse.*

C'est le sel qu'on trouve chez les pharmaciens comme échantillons de cristaux jaunes.

1084. **Préparation.** — Dans les arts, on prépare le prussiate jaune de potasse en chauffant dans des chaudières de fer un mélange de carbonate de potasse et de charbon obtenu par la calcination des matières organiques azotées. Pour faire ce charbon, on calcine des vieux chiffons de laine, des morceaux de cuir, de la peau et même des chairs desséchées. Lorsque le carbonate de potasse, qu'on projette d'abord dans la chaudière, est en fusion, on y introduit le charbon et on agite le mélange avec des ringards de fer; une vive réaction a lieu, il se forme du cyanure de potassium et du cyanure de fer. Le fer est fourni par les parois de la chaudière et par les ringards. Dès que la réaction est terminée, on dissout la matière dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur et on la fait évaporer et cristalliser. Les gaz combustibles qui résultent de la formation du charbon sont utilisés comme combustible pour concentrer la dissolution. Les cristaux sont ensuite dissous à l'eau bouillante, et, par le refroidissement, ils cristallisent de nouveau et se purifient. Ce procédé est le plus économique de tous ceux qui ont été proposés jusqu'ici. A Newcastle, en Angleterre, MM. Possoz et Boissière ont essayé de fabriquer sur une grande échelle le prussiate jaune en faisant agir l'azote de l'air sur du charbon imprégné de potasse que l'on portait à une haute température; mais ce mode de préparation, dans le détail duquel nous ne pouvons entrer, n'est possible qu'avec un combustible à bon marché.

1085. **Propriétés du prussiate jaune.** — Le prussiate jaune est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, il est insoluble dans l'alcool. A l'état de cristaux, il contient 12,8 pour cent d'eau; calciné, il abandonne son eau de cristallisation et laisse pour résidu du cyanure de potassium mêlé de carbure de fer.

La dissolution de prussiate de potasse versée dans un grand nombre de sels métalliques donne des précipités de couleur variée, qui permettent souvent de distinguer les métaux. Dans ces réactions, c'est le cyanure de potassium seul qui est décomposé, le cyanogène se porte sur le métal et forme un nouveau cyanure qui se combine avec le cyanure de fer. Par exemple, les sels de cuivre sont précipités en rouge brun par le prussiate jaune; la sensibilité du réactif est si grande que la moindre trace d'un sel de cuivre est décélée par le prussiate jaune. La formule de ce précipité est $FeCy+2CuCy$.

Avec les sels de protoxyde de fer, le prussiate donne un précipité blanc qui bleuit à l'air. Une goutte de chlore fait bleuir

immédiatement le précipité. Une dissolution de prussiate jaune dans un sel de sesquioxyde de fer donne un précipité bleu qui est le *bleu de Prusse*. Avec les sels de plomb, le prussiate donne un précipité blanc.

1086. **Usages du prussiate jaune.** — Le prussiate jaune est employé en teinture, en impression et en peinture pour faire le bleu de Prusse; dans les laboratoires, il est utilisé comme réactif.

PRUSSIATE ROUGE ($3KCy + Fe^2Cy^3 = 329,42$)

1087. **Préparation.** — On obtient le prussiate rouge en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de prussiate jaune. Si l'on a soin d'arrêter le courant de chlore au moment où une portion de la dissolution prise comme essai ne précipite plus en bleu de Prusse par un sel de peroxyde de fer, on a une liqueur qui, par l'évaporation, donne des cristaux d'un beau rouge. Il est bon de neutraliser la liqueur par un peu de potasse pour absorber l'excès de chlore; on obtient un mélange de chlorure de potassium et de prussiate; mais le prussiate rouge est moins soluble que le chlorure de potassium, il cristallise le premier.

On prépare encore le prussiate rouge en faisant passer du chlore sur du prussiate jaune réduit en poudre.

1088. **Propriétés du prussiate rouge.** — Le prussiate rouge forme immédiatement avec un sel de protoxyde de fer, le sulfate par exemple, du bleu de Prusse. Ce qui distingue le prussiate rouge du prussiate jaune, c'est que le prussiate rouge ne forme pas de précipité de bleu de Prusse avec un sel de peroxyde de fer, tandis que le prussiate jaune fait un précipité. Le prussiate rouge est beaucoup moins soluble que le prussiate jaune. Le prussiate rouge est le réactif le plus sensible des sels de protoxyde de fer ou, comme on dit, des sels de fer au minimum d'oxydation.

1089. **Usages du prussiate rouge.** — Le prussiate rouge est employé en teinture, comme le prussiate jaune, pour faire le bleu de Prusse.

BLEU DE PRUSSE

1090. **Historique.** — On donne le nom de *bleu de Prusse* à un composé bleu formé de protocyanure de fer et de sesquicyanure de fer, représenté par la formule $3FeCy + 2Fe^2Cy^3$. Le bleu de Prusse a été découvert en 1710, par un fabricant de couleurs de

Berlin nommé Diesbach ; mais le procédé de préparation n'a été publié qu'en 1724, par un chimiste anglais.

1091. **Préparation du bleu de Prusse.** — On fait le bleu de Prusse de plusieurs manières : on peut traiter le prussiate jaune par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer; dans ce cas, il faut agiter la matière pour que la coloration bleue se forme au contact de l'air.

On obtient plus rapidement le bleu de Prusse en mêlant une dissolution de prussiate jaune avec du sulfate de sesquioxyde de fer, ou en traitant le prussiate rouge par le sulfate de protoxyde de fer. On lave le précipité avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et on le dessèche.

La beauté du bleu de Prusse dépend de la pureté du prussiate jaune, qui contient presque toujours du carbonate de potasse en excès, ce qui, avec le sulfate de protoxyde de fer, donne lieu à un précipité qui jaunit à l'air par la présence du sesquioxyde de fer devenu libre. On évite cet inconvénient en ajoutant un peu d'acide sulfurique au mélange des deux corps pour neutraliser le carbonate de potasse, ou bien en introduisant une dissolution d'alun. L'alumine qui devient libre ne nuit pas au bleu de Prusse. On donne le reflet cuivré à la matière en frottant pendant un certain temps les cristaux contre eux-mêmes.

1092. **Usages du bleu de Prusse.** — En teinture, on fait le bleu de Prusse sur l'étoffe même, en plongeant successivement le tissu dans le sulfate de fer et dans le prussiate en dissolution ; mais en impression et dans la peinture, on applique le bleu de Prusse. Dans l'origine on préparait un bleu appelé *bleu de Saint-Denis* en dissolvant le prussiate jaune dans de l'acide sulfurique et en traitant la dissolution par un sel de fer.

Le *bleu de France,* qu'on fait sur tissu, n'est que du bleu de Prusse auquel on a ajouté une très-petite quantité d'une dissolution d'un sel d'étain. Dans la peinture en bleu on fait une très-grande consommation de ce produit. C'est avec lui qu'on fabrique l'encre bleue.

CARACTÈRES DES SELS DE FER

Les sels formés par le protoxyde de fer sont verdâtres quand ils sont hydratés; ils sont à peu près incolores lorsqu'ils sont anhydres. Leur saveur est astringente.

La potasse et la soude donnent avec les sels de protoxyde de fer un précipité blanc qui verdit à l'air.

L'ammoniaque précipite également les sels de protoxyde de fer; mais un excès de réactif dissout le précipité. Si l'on versait du chlorhydrate d'ammoniaque dans la liqueur avant d'ajouter de l'ammoniaque, il ne se ferait pas de précipité.

Avec les sels de peroxyde de fer, les mêmes réactifs donnent immédiatement un précipité de peroxyde de fer couleur de rouille. Le prussiate jaune de potasse donne avec les sels de protoxyde de fer un précipité blanc qui bleuit à l'air, et avec les sels de peroxyde un précipité de bleu de Prusse. Un peu de chlore ferait bleuir immédiatement le précipité blanc en l'oxydant. Le prussiate rouge produit le bleu de Prusse avec les sels de protoxyde de fer. Avec un sel de peroxyde de fer il ne donne pas de précipité bleu, à moins qu'il n'y ait un sel de protoxyde de fer mélangé.

Les sels de protoxyde de fer rendus acides ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré; mais ils le sont en noir par les sulfhydrates. Les sels de peroxyde de fer traités par l'hydrogène sulfuré donnent un dépôt laiteux de soufre, et le sel de peroxyde est transformé en sel de protoxyde.

Le tannin ou une dissolution de noix de galle ne précipite pas les sels de protoxyde de fer; mais la liqueur noircit promptement à l'air. Avec les sels de peroxyde, le tannin produit un précipité noir d'encre immédiatement.

MÉTALLURGIE DU FER

1093. **Minerais.** — Tous les minerais de fer ne sont pas propres à la préparation du fer. Le fer natif, qui constitue les *aérolithes,* existe en trop petite quantité et renferme toujours du nickel, du chrome et d'autres métaux. Les sulfures de fer, quoique très-abondants, exigent un traitement trop dispendieux et donneraient un fer de mauvaise qualité. Les seuls minerais exploités sont les oxydes et le carbonate de fer.

Les principaux oxydes sont :

1° L'*oxyde de fer magnétique,* qu'on rencontre particulièrement en Suède et en Algérie. C'est avec ce minerai qu'on prépare les fers de meilleure qualité.

2° Le *fer oligiste* ou *spéculaire,* dont les mines les plus célèbres sont celles de l'île d'Elbe, qu'on exploitait déjà du temps des Romains.

3° Le *peroxyde de fer anhydre concrétionné,* connu sous le nom d'*hématite rouge.* C'est un minerai de forme amorphe; il constitue

quelquefois des filons très-considérables, comme dans les Vosges. Ce minerai alimente un grand nombre des usines du nord de la France et de l'Allemagne.

4° Le *peroxyde de fer hydraté,* appelé *hématite brune,* qui se trouve sur la limite des terrains de transition et des terrains secondaires; on l'exploite en France dans les usines des Pyrénées.

5° Le *peroxyde de fer hydraté,* nommé *minerai de fer en grains,* que l'on trouve dans les terrains tertiaires sous forme de grains concrétionnés; il est mêlé de carbonate de chaux et souvent de carbonate et de silicate de zinc; quelquefois des traces de phosphore et de soufre sont associées à ce minerai, ils rendent le fer cassant. C'est avec cet oxyde qu'on prépare le fer dans la plupart des usines du centre de la France, de la Champagne et du Berri. Dans certains étages du terrain jurassique, on rencontre encore des couches d'oxyde de fer hydraté, agglutiné en petits grains et désigné sous le nom de *minerai oolithique,* parce qu'il a l'aspect des œufs de poisson.

Les principaux carbonates sont :

1° Le *fer spathique* ou carbonate de protoxyde de fer cristallisé; il est quelquefois mélangé de quantité considérable de carbonate de manganèse; sa couleur est d'un jaune assez clair. C'est le meilleur minerai que l'on puisse employer pour faire de l'acier de bonne qualité. En Styrie on en fait grand usage.

2° Le *fer lithoïde* ou *fer des houillères,* qu'on exploite dans les couches argileuses du terrain houiller, sous forme de rognons aplatis composés de carbonate de protoxyde de fer et d'argile. Ce minerai est très-abondant en Angleterre.

Dans la métallurgie, on divise les minerais de fer en deux espèces principales : en *mines terreuses* et en *mines en roche.* Les premiers sont formés par l'hydrate de peroxyde de fer, et les autres comprennent toutes les autres espèces. Quel que soit le minerai, c'est toujours par le charbon qu'on le réduit; mais avant la réduction, on lui fait subir une préparation.

1094. **Préparation des minerais.** — Lorsque les mines sont *terreuses,* on lave le minerai dans un courant d'eau en le remuant à la pelle, ou dans une machine appelée *patouillet.*

Le patouillet est une caisse demi-cylindrique dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique. Cet arbre porte des bras de fer qui agitent le minerai et le débarrassent, à l'aide d'un courant d'eau, de la plus grande partie des matières terreuses. Les *mines en roche* sont grillées, dans le but de les rendre plus friables et plus poreuses. Le grillage s'effectue tantôt en tas à l'air libre, et tantôt dans des fours analogues aux fours à chaux.

Tous les minerais débarrassés des matières les plus grossières sont traités par deux méthodes, savoir par la méthode des *forges catalanes* ou par celle des *hauts fourneaux*.

MÉTHODE CATALANE

1095. **Préparation.** — La méthode des forges catalanes, qui ne sert plus que dans quelques contrées très-riches en minerais et en bois, comme en Corse et dans les Pyrénées, consiste à chauffer dans un creuset tapissé de plaques de fonte, le minerai avec du charbon de bois. Voici comment se fait le chargement : à l'aide d'une pelle ou d'une plaque de fonte on divise le creuset en deux parties, on verse le charbon incandescent du côté de la tuyère B de la machine soufflante (fig. 171), et dans l'autre compartiment on introduit le minerai. Lorsque le charbon a été porté au rouge blanc, on enlève la plaque, en ayant soin de remuer la masse de manière à effectuer un mélange complet. Quand le fer est réduit, on ramasse à l'aide d'un ringard les portions du métal et on en forme une masse appelée *loupe*, que l'on porte sous un marteau afin de la comprimer fortement et d'en extraire par le martelage les scories. Dès que la loupe a été suffisamment martelée, à l'aide de cisailles on la sépare en deux parties que l'on forge à part pour en faire des barres.

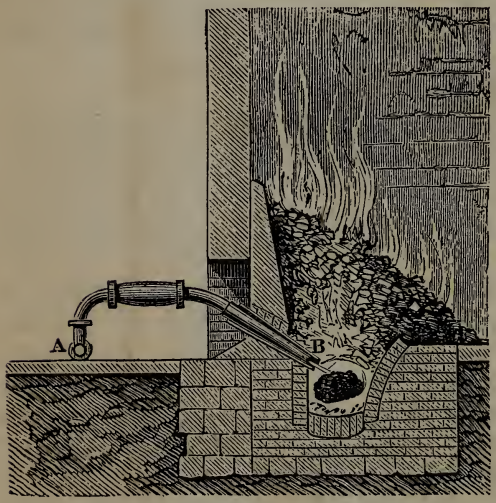

Fig. 171.

Dans cette opération, l'oxyde de fer est réduit par le charbon ou mieux par l'oxyde de carbone qui se forme à une haute température. La silice qui se trouve dans la gangue constitue, avec une portion de l'oxyde de fer, un silicate de fer fusible qui se sépare en scories lorsqu'on bat le fer. Par cette méthode, qui ressemble beaucoup à celle des forges ordinaires, on perd une grande quantité d'oxyde de fer : par exemple, sur 100 kilogrammes de mines en roche on ne retire guère que 40 kilogrammes de fer; mais le fer ainsi obtenu est nerveux et de bonne qualité.

MÉTHODE DES HAUTS FOURNEAUX

1096. **Procédé.** — Le procédé de fabrication consiste à chauffer dans un haut fourneau le minerai de fer avec du charbon et un fondant qui détermine complétement la fusion du métal.

Lorsque la gangue d'un minerai est argileuse, on ajoute, pour hâter la fusion, une certaine quantité de carbonate de chaux qu'on désigne sous le nom de *castine*. Si la gangue est calcaire, on introduit dans le minerai un peu d'argile ou matière siliceuse appelée *erbue*. Ces différentes matières en fusion constituent le *laitier*.

1097. **Haut fourneau.** — Un *haut fourneau* a la forme de deux

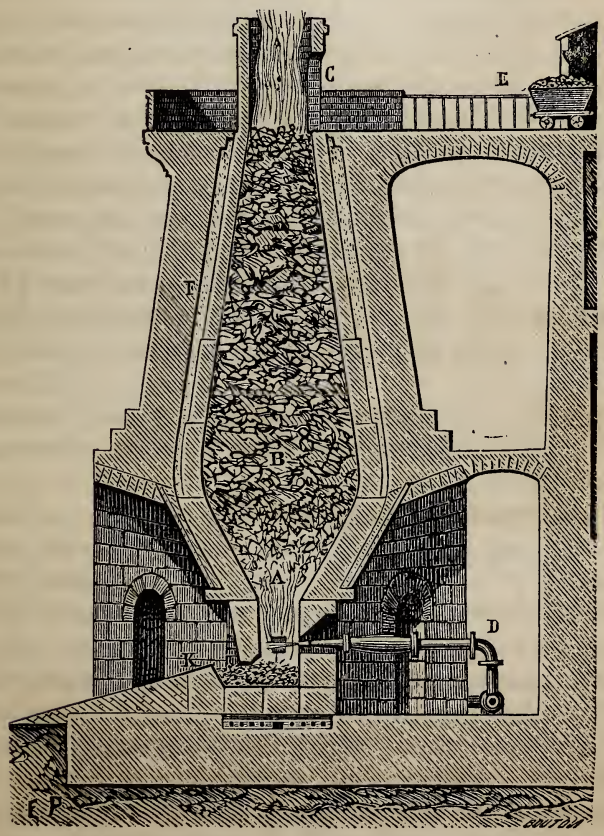

Fig. 172.

troncs de cône réunis par leurs bases. A la partie supérieure, en C (fig. 172), se trouve le *gueulard*, c'est-à-dire l'ouverture par

laquelle on jette le minerai et le combustible. Il est surmonté d'une cheminée par où s'échappe la fumée. La partie de C en B compose la *cuve;* l'espace de B en A s'appelle les *étalages;* c'est dans cette partie que commence la carburation et la réduction par le charbon. Les deux troncs de cône sont réunis par un raccordement cylindrique qui constitue en B le ventre du fourneau. Au-dessous des étalages, en A, est un espace prismatique appelé *ouvrage,* où la température est la plus élevée. C'est là que la fonte et le laitier entrent complétement en fusion et coulent dans le creuset goutte à goutte.

Une machine soufflante D lance, par l'extrémité des tubes, appelée *tuyère,* de l'air au milieu de la fonte en fusion. Les tuyères se trouvent au-dessus du creuset. La partie antérieure du creuset est formée par une pierre en K, qui porte le nom de *dame.* C'est au-dessus de cette pierre qu'est pratiquée l'ouverture par laquelle le laitier s'écoule continuellement le long du plan incliné.

A côté de la *dame* est creusé un canal qui doit servir à conduire la fonte lorsqu'on fait la *coulée.* Un trou pratiqué dans le creuset, mais fermé pendant l'opération avec un tampon d'argile, permet, à un moment donné, à la fonte de couler dans des moules en sable; celle-ci forme ainsi des masses qui ont reçu le nom de *gueuses.* Aussitôt que la gueuse est formée, on la recouvre de sable afin de rendre son refroidissement plus lent. La chemise du fourneau à l'intérieur est construite en briques réfractaires; elle se trouve séparée du muraillement extérieur par une couche de scorie ou de sable.

En Angleterre, les hauts fourneaux ont jusqu'à 25 mètres de hauteur; ils sont presque cylindriques, avec un rétrécissement à la partie inférieure.

1098. **Préparation du haut fourneau.** — On commence par charger le haut fourneau de charbon ; lorsqu'il est rouge, on ajoute alternativement du minerai, du fondant et du charbon. A mesure que la chaleur augmente, le minerai tend à descendre, et l'air que l'on fait arriver sur le minerai ayant été porté à une température de 300° à 400° avant de pénétrer dans le foyer, tendant à monter par suite de sa légèreté, transforme l'acide carbonique qu'il rencontre en oxyde de carbone qui réduit alors l'oxyde de fer. Ce dernier, infusible, se combine avec un peu de carbone, fond et coule ainsi goutte à goutte avec le laitier dans le creuset. Le laitier, plus léger que la fonte, surnage, puis s'écoule par un trop-plein. A un moment donné on fait passer la fonte dans les moules. Les scories ressemblent tout à fait à la lave des volcans, ce sont des matières vitrifiées formées de silicate de chaux, d'alumine et de fer.

1099. **Action des combustibles et des gaz.** — Les combustibles varient selon les localités ; dans les pays où la houille est à bon marché, on préfère le coke, dans les autres, on emploie le charbon de bois.

Depuis un certain nombre d'années, on a remplacé l'air froid par de l'air chauffé entre 150° et 300° ; ce qui présente un avantage et un inconvénient.

Lorsqu'on fait arriver de l'air chauffé à 300° dans le foyer, il ne prend plus de chaleur au combustible et il donne plus rapidement la température élevée que l'on veut atteindre ; mais l'allure du fourneau se trouve modifiée, les gaz sont dilatés, il y a moins d'oxygène libre, par suite il faut augmenter le volume d'air pour en avoir autant. Il se forme des voûtes de matières en fusion, qui se précipitent à un moment donné et compromettent la solidité du haut fourneau. Ces causes ont empêché de généraliser l'emploi de l'air chaud ; on s'en sert comme accessoire.

Autrefois on apercevait toujours au-dessus des hauts fourneaux une flamme bleu-livide ; c'était de la chaleur perdue. Aujourd'hui on place, à la partie supérieure, des toits en tôle qu'on enlève à volonté quand on veut charger le haut fourneau. Au-dessous du gueulard on pratique des ouvertures qui, communiquant avec le foyer, permettent d'utiliser la chaleur perdue par les gaz qu'on fait revenir et qu'on allume à l'aide de coke entretenu à l'état incandescent. Cette chaleur suffit pour chauffer les tubes par où doit passer l'air qui arrive dans le haut fourneau et pour faire marcher la machine soufflante.

1100. **Affinage de la fonte.** — La fonte peut être regardée comme un minerai de fer beaucoup plus riche en fer. Pour en retirer le fer, on lui fait subir, dans des usines appelées *forges*, une opération qui porte le nom de *puddlage*. Le puddlage a pour but de décarburer le fer et de lui enlever le silicium, le soufre, l'aluminium, le manganèse qu'il peut contenir.

On affine la fonte par deux procédés différents : le premier, connu sous le nom de *procédé comtois*, *procédé au charbon de bois*, *procédé aux petits foyers*, s'exécute avec le charbon de bois dans de petits foyers ; le second, appelé *procédé anglais*, se pratique dans des fours à *puddler* chauffés à la houille.

1° *Procédé comtois.* L'appareil qui sert dans le procédé comtois est une véritable forge. Dans un creuset formé de plaques de fer enduites préalablement d'argile, et situé au centre du foyer chauffé au charbon de bois, on introduit des morceaux de fonte, ou bien on place les morceaux de fonte de telle manière qu'une des extrémités portée au-dessus du creuset, coule à l'intérieur à

mesure qu'elle entre en fusion. Il se forme au fond du vase une espèce de verre composé de charbon, de silicium, d'aluminium, de soufre, de phosphore, d'oxyde de fer, qui, agité à l'aide d'un ringard, revient à la surface. La tuyère d'un soufflet amène de l'air et finit par oxyder les matières qui composent la *scorie*. Lorsqu'on a fait couler ces matières, on rassemble les petites masses de fer et on en forme une *loupe* que l'on porte sous le marteau pour en chasser les scories par le martelage. Cette opération porte le nom de *cinglage*. On divise ensuite la loupe en deux parties nommées *lopins*, qu'on réchauffe et qu'on martèle de nouveau pour avoir le *fer forgé*.

Le fer obtenu par ce procédé coûte cher. On a cherché à en diminuer le prix en introduisant dans le même appareil une voûte surbaissée qui rayonne le calorique sur la fonte en fusion. On obtient bien une économie de 15 à 20 pour cent. Néanmoins l'opération est tellement coûteuse que dans les forges du centre de la France on fait la fonte au bois et le fer à la forge anglaise.

2° *Procédé du four à puddler*. L'opération du puddlage a pour but de brûler le carbone qui reste dans la fonte; elle s'exécute dans des fours à réverbère analogues aux fours à soude (fig. 173).

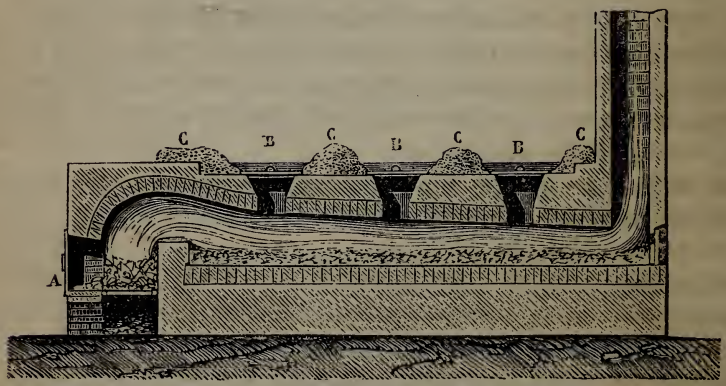

Fig. 173.

Le four à réverbère appliqué au puddlage est un four dont le foyer, en A, est très-large. La houille placée sur la grille en quantité considérable doit brûler très-rapidement, et la flamme seule est dirigée dans le four qui contient la fonte. La voûte du four est destinée à réverbérer la chaleur sur la fonte en fusion. Celle-ci est jetée sur la sole, qui est en fonte recouverte d'une couche de scorie. Pendant l'opération, on brasse continuellement avec un ringard le métal en fusion avec des scories riches en fer et des

battitures. Par ce moyen, on fait réagir l'oxyde de fer sur la fonte afin de brûler complétement le charbon. Une réaction a lieu entre la scorie ferrugineuse et le charbon ; de l'oxyde de carbone brûle en soulevant la masse. A mesure que la fonte est décarburée elle prend une consistance de plus en plus pâteuse. A l'aide d'un ringard on ramasse alors les particules de fer qui s'agrégent, et on en forme une *balle* ou *loupe* que l'on porte sous un marteau-pilon. On frappe d'abord légèrement le métal ; la scorie, en se détachant, ruisselle comme de l'huile sortant d'une éponge. On a ainsi un fer impur qu'on transforme en barre en le passant au laminoir ; on le coupe et on le réchauffe, puis on le lamine. On refait cette opération jusqu'à ce que le fer soit assez pur pour être mis en paquet qu'on noue avec des fils de fer. Ces paquets sont alors portés dans des fours à réchauffer, puis laminés de nouveau pour en achever la purification. Les fers sont de qualité variable ; les meilleurs sont toujours les fers fabriqués au charbon de bois.

1101. **Fabrication de la fonte.** — Le fer, en se combinant dans les hauts fourneaux avec le charbon, devient fusible, cassant ; il prend le nom de *fonte*. La fonte est donc une substance remarquable par la propriété de se fondre très-facilement ; on peut la couler dans des moules. Il y a des fontes qui entrent en fusion entre 1000° et 1100°. La fonte fond plus vite que l'acier, qui lui-même fond plus vite que le fer. Cette différence dans le point de fusion tient à l'excès de carbone qu'elle contient : dans la fonte, en effet, il y a de 2 à 5 pour cent de charbon. L'acier peut être coulé, mais jamais on ne peut produire de pièces très-finies comme avec la fonte ; avec celle-ci on a fait des mouches d'une délicatesse remarquable.

On distingue la fonte en *fonte blanche, fonte grise* et *fonte noire,* d'après la quantité de carbone qu'elle renferme. Il existe aussi de la *fonte truitée*, qui est un mélange de fonte blanche et de fonte grise.

1102. **Usages de la fonte.** — La fonte peut être coulée ; c'est pourquoi on lui donne toutes les formes et on l'emploie principalement pour faire des vases et des machines de toute dimension.

1103. **Fabrication de l'acier.** — L'acier est un fer contenant plus de carbone que le fer lui-même. Quand un fer est uni à un centième ou à un demi-centième de carbone, il acquiert plus de dureté. Ce qui caractérise l'acier, c'est d'être susceptible, lorsqu'il a été chauffé au rouge et refroidi subitement par une immersion dans de l'eau, d'éprouver ce qu'on appelle le *phénomène de la trempe.* L'acier devient alors très-dur, très-cassant, il raye le verre et même résiste aux meilleures limes. Dans les arts,

on tire un grand parti de cette propriété. La trempe paraît avoir pour objet de donner à l'acier une constitution homogène, nécessaire à sa dureté. Si l'on se contentait de rendre l'acier plus dur par la trempe, on aurait un métal trop cassant ; c'est pourquoi on *recuit* toujours l'acier, c'est-à-dire que l'on porte à une certaine température l'acier qui a été trempé. Le *recuit* rend à l'acier sa ténacité sans lui ôter la dureté nécessaire pour les applications.

Suivant la température du *recuit*, l'acier prend des couleurs différentes qui servent d'indice pour sa fabrication. Par exemple, vers 230°, l'acier a la teinte jaune-paille, il est meilleur pour faire les lancettes de chirurgie, les rasoirs, les canifs ; à 250°, l'acier prend la couleur jaune-foncé, c'est celui qui convient pour la fabrication des couteaux, des bêches, etc. Ce serait une erreur de croire que l'acier seul est susceptible de se colorer d'une manière différente selon les températures, le fer a aussi cette propriété. La densité de l'acier varie avec la trempe ; un acier de bonne qualité a pour densité 7,738 ; lorsqu'il a été trempé fortement, sa densité s'élève à 7,740. Les meilleurs aciers sont ceux qui sont faits avec les fers de Suède et de Norwége. Les aciers anglais sont recherchés parce qu'ils sont fabriqués avec les fers de ces pays.

On distingue différentes sortes d'acier : l'*acier naturel*, l'*acier de cémentation*, l'*acier fondu* et l'*acier damassé*.

1° *Acier naturel.* L'acier naturel, qu'on appelle *acier de fonte, acier de forge,* s'obtient en chauffant de la fonte dans des creusets au contact de l'air. La fonte perd une partie de son carbone et se transforme en acier. La fabrication de l'acier de fonte, très-développée en Allemagne, ne réussit bien qu'avec la fonte pure provenant de la fonte au bois. Cet acier sert pour la confection des instruments aratoires.

2° *Acier de cémentation.* On appelle *acier de cémentation* l'acier obtenu en chauffant au rouge du fer avec du charbon en poudre nommé *cément* : le fer se combine avec un centième environ de charbon et se transforme en acier.

L'opération s'effectue dans des caisses en briques réfractaires, qui sont placées de telle manière que la flamme les enveloppe de tous côtés. On introduit dans ces caisses alternativement des couches de charbon de bois et des barres, on y ajoute des baguettes de fer dont une portion sort des caisses, afin que l'on puisse, en les retirant, juger de l'état du fer.

On chauffe à la houille ces caisses pendant près de dix-huit jours. Le fer se cémente au contact du charbon. Lorsque l'acier est fait, on casse les barres, et, selon la nature de la cassure, on en fait des tas qui sont employés aux divers usages. On fond ensuite l'acier

dans des creusets et on le coule. On a ainsi l'*acier fondu*. Le meilleur moyen d'essayer un acier consiste à en faire un burin de graveur. Les aciers les plus durs sont ceux qui contiennent des traces de tungstène ; ils coupent même l'acier.

3° *Acier damassé*. L'acier damassé est une variété d'acier qui laisse apparaître une sorte de *moiré* quand on attaque sa surface par un acide faible. Les lames des sabres orientaux sont faites avec cet acier, qui se fabrique dans l'Inde par des procédés à peu près inconnus.

1104. **Effet du charbon sur l'acier.** — Pendant longtemps, l'acier de cémentation se fabriquait en Angleterre par des procédés secrets. Le cément dont on se servait n'était pas composé de charbon pur, on y ajoutait des cendres, du sel marin, sans se rendre compte des réactions. Depuis, on a reconnu que le charbon seul produisait un meilleur effet sur le fer. Cependant il est possible que l'addition des cendres, du sel marin, donne naissance à de petites quantités de potassium ou de sodium qui, s'alliant au fer, lui donnent plus de dureté.

M. Sanderson a cherché à prouver que le charbon qui est dans l'acier ne suffit pas pour aciérer le fer ; il a voulu démontrer que l'azote de l'air intervenait. Suivant lui, pour faire un bon acier, il faut le concours de l'azote et du carbone. Il a fabriqué de l'acier en faisant passer un courant de gaz de l'éclairage et d'ammoniaque sur du fer chauffé au rouge.

L'influence de l'azote n'est pas inutile à la fabrication de l'acier, puisque, dans certaines usines, on ajoute au cément des cyanures, de la corne, du noir animal et même du sel ammoniac.

Suivant M. Fremy, l'acier serait du fer azoto-carburé, l'azote y jouerait un rôle sinon essentiel, du moins très-important. Ce chimiste a cherché à établir sa théorie en démontrant que si l'on fait passer de l'hydrogène bicarboné sur du fer chauffé au rouge, on fait de la fonte et non de l'acier. D'après ses expériences, le fer ne pourrait pas être transformé en acier par le charbon seul, il faudrait le concours de l'azote.

Selon M. Caron, l'azote ne jouerait qu'un rôle secondaire dans l'acier.

1105. **Azote dans la fonte, l'acier et le fer.** — Tous les fers, presque tous les aciers, les fontes contiennent un peu d'azote. On s'en assure, comme l'a fait M. Fremy, en chauffant au rouge, dans un tube de porcelaine, un morceau de fer, d'acier ou de fonte, et en faisant passer par-dessus un courant d'hydrogène. Un papier de tournesol rouge humide, placé à l'ouverture du tube, devient bleu par suite de la présence de l'ammoniaque qui se forme.

1106. Titane dans le fer. — Partout où il y a de la silice et du fer on est presque certain de rencontrer du *titane*. Ce métal a la propriété curieuse de se combiner avec l'azote de l'air en brûlant et de former de l'azoture de titane. Dans les cheminées des hauts fourneaux on trouve souvent de l'azoture de titane. Quelquefois il est disséminé dans l'acier ou dans le fer.

1107. Acier par le procédé Bessemer. — Depuis quelques années on fabrique directement de l'acier par un procédé très-simple. Qu'on se représente une espèce de cuve en fer, mobile autour d'un tourillon, recevant à l'intérieur, dans toutes les directions, la tuyère d'un fort soufflet. On verse dans ce vase de la fonte en fusion, puis on fait arriver de l'air par-dessus et à l'intérieur, en communiquant au vase un mouvement de bascule, de manière que l'air puisse brûler le carbone dans tous les sens. Des étincelles jaillissent pendant la réaction. Au bout de quelques minutes la fonte se trouve décarburée; mais, pour lui donner le carbone nécessaire, on y ajoute de la fonte allemande, qui contient du manganèse; ce dernier enlève le soufre au fer, et, après quelque temps, on fait couler l'acier dans les moules.

Cette fabrication, qui date de quelques années, paraît s'être régularisée et donner de bons résultats. Les Anglais ne regardent pas l'*acier Bessemer* comme un véritable acier, parce qu'il est difficile d'en bien diriger la fabrication; c'est pourquoi ils l'appellent *métal Bessemer*.

1108. Essai d'un minerai de fer. — Pour savoir approximativement combien un minerai de fer renferme de fer, on prend 10, 15 ou 20 grammes du minerai, on le mêle avec du verre pilé, qui sert de fondant, ou du borax; on introduit le mélange dans un creuset brasqué ou un creuset dont on a revêtu l'intérieur de mélasse et de charbon pilé; on chauffe au rouge le tout; au bout d'une heure ou deux, on trouve au fond du creuset un culot de fonte et à la surface une matière vitreuse qui représente la scorie. A l'aide d'un marteau on détache les matières étrangères et on pèse séparément la fonte et les scories.

Si l'on a soin de peser à l'avance le fondant et le minerai, on en déduit la quantité de fer contenu et la quantité de fondant nécessaire pour l'obtenir.

Une fonte de bonne qualité doit s'aplatir sous le marteau; son grain doit être petit et sa couleur grise.

CHROME (Cr = 26,25)

1109. **Historique,** — Le chrome, au point de vue chimique, a une grande analogie avec le fer et le manganèse. Il a été découvert par Vauquelin en 1797, en faisant l'analyse du chromate de plomb naturel, appelé *plomb rouge de Sibérie.* Ce métal a été trouvé plus tard dans un minerai de fer du département du Var. Depuis on l'a rencontré en Amérique, d'où vient aujourd'hui celui que l'industrie consomme. Dans les pierres météoriques on a constaté la présence du chrome.

1110. **Préparation du chrome.** — On obtient le chrome en chauffant dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de chrome et de charbon pulvérisé. Au bout de deux heures environ, on trouve au fond du creuset un culot de chrome plus ou moins carburé.

On le prépare aussi en chauffant dans un creuset un mélange de sesquichlorure de chrome et de potassium ou de sodium ; il se forme du chlorure de potassium ou de sodium et un alliage de chrome et de potassium ou de sodium. Si l'on fait bouillir cet alliage dans l'eau, le potassium décompose l'eau, se transforme en potasse soluble, et le chrome se précipite sous forme de poudre.

1111. **Propriétés du chrome.** — Le chrome est grisâtre, son nom lui vient des couleurs qu'il engendre. C'est un métal très-dur, il raye le verre ; sa densité est 6 environ. En culot, il est très-difficile à fondre. Il ne s'oxyde presque pas à l'air ; mais si on le chauffe au rouge sombre, il absorbe l'oxygène et se change en oxyde de chrome vert. Le chrome ne décompose pas l'eau. On trouve une différence entre les propriétés du chrome obtenu à l'aide du charbon et celui préparé avec du potassium. Le premier, qui est du chrome carburé, est inattaquable par les acides ; le second s'y dissout au contraire très-sensiblement.

1112. **Usages du chrome.** — Le chrome, quoique rare, est entré presque aussitôt après sa découverte dans l'industrie des couleurs. M. Brongniart l'employa un des premiers à Sèvres à l'état d'oxyde. En Russie, on s'en servait comme peinture bien longtemps avant qu'il ne fût connu en France. Comme métal, on l'a introduit dans la fabrication des aciers damassés.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE

Le chrome forme avec l'oxygène des oxydes correspondant aux oxydes de manganèse et de fer, savoir : le *protoxyde de chrome*

CrO, le *sesquioxyde de chrome* Cr^2O^3, un *oxyde intermédiaire* Cr^3O^4, le *bioxyde de chrome* CrO^2, l'*acide chromique* CrO^3 et l'*acide perchromique* Cr^2O^7.

De tous ces composés, les plus importants sont le *sesquioxyde de chrome* et l'*acide chromique*.

SESQUIOXYDE DE CHROME (Cr^2O^3=76,50)

1113. **Préparation.** — On prépare le sesquioxyde de chrome par plusieurs procédés :

1° En chauffant dans une cornue du chromate de protoxyde de mercure, le mercure distille, de l'oxygène se dégage et il reste pour résidu, sous forme de poudre verte, du sesquioxyde de chrome :

$$2(Hg^2O,CrO^3)=Cr^2O^3+4Hg+5O;$$

2° En calcinant un mélange de 3 parties de bichromate de potasse et de 2 parties de sel ammoniac, il se forme du sesquioxyde de chrome, du chlorure de potassium, de l'ammoniaque et de l'eau. On dissout le mélange dans l'eau, l'oxyde se précipite;

3° En chauffant du bichromate de potasse avec son poids de soufre, il se forme de l'acide chromique et de l'acide sulfurique qui s'unit à la potasse. On dissout le mélange dans l'eau, le sesquioxyde de chrome se précipite et le sulfate de potasse reste en dissolution ;

4° En traitant une dissolution de sesquichlorure de chrome par de l'ammoniaque, il se fait un précipité bleu-verdâtre de sesquioxyde de chrome, soluble dans les alcalis. Il suffit de le laver à l'eau bouillante et de le dessécher pour avoir de l'oxyde de chrome. Ce dernier oxyde a pour formule $Cr^2O^3,10HO$.

1114. **Vert Guignet.** — Le vert Guignet, signalé d'abord par Pannetier, est de l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu en fondant un mélange de bichromate de potasse et d'acide borique. On pourrait remplacer l'acide borique par le phosphate d'ammoniaque. On lave la matière à l'eau bouillante et on la broie.

1115. **Propriétés du sesquioxyde de chrome.** — Le sesquioxyde de chrome est vert. A l'état anhydre, il subit des modifications isomériques qui doivent dépendre de sa chaleur spécifique. En effet, quand on produit du sesquioxyde de chrome à la chaleur du rouge cerise, il renferme le maximum de chaleur qu'il peut avoir; il se dissout alors plus ou moins bien dans les acides et dans les alcalis; mais s'il a été formé à une température infé-

rieure au rouge cerise, il est soluble dans les alcalis. En général, une ébullition suffit pour que les alcalis s'en séparent.

A l'état anhydre, le sesquioxyde de chrome peut être obtenu en cristaux bien définis. Cet oxyde se combine avec l'eau en diverses proportions et produit des combinaisons de couleur verte, solubles dans la potasse, la soude et les acides. Ces mêmes oxydes de chrome sont, dans certains cas, susceptibles de varier de couleur. Les chimistes ne sont pas encore d'accord sur les causes de ces variations : il est à croire que l'effet tient à un état isomérique. Quand un hydrate de chrome, au lieu d'être vert, devient rouge, rose ou bleu, on attribue ordinairement ce changement à la différence de proportion d'eau de combinaison.

1116. **Usages du sesquioxyde de chrome.** — Le sesquioxyde de chrome est une matière précieuse pour colorer en vert les émaux, la porcelaine; toutefois on a remarqué que le verre ainsi coloré est presque toujours avarié. En Angleterre, on prépare avec l'oxyde de chrome une couleur rouge qui, sous le nom de *pink-color*, sert à la coloration de la faïence. Pour cela, on chauffe au rouge un mélange de 100 parties d'acide stannique, 34 de craie et 3 ou 4 de bichromate de potasse; on lave le produit pulvérisé à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ait pris une belle couleur rose.

Dans l'impression, on fait usage du *vert Guignet;* on délaye la matière dans de l'albumine et on l'applique sur le tissu.

ACIDE CHROMIQUE ($CrO^3 = 50,25$)

1117. **Préparation.** — L'acide chromique, préparé pour la première fois par Vauquelin, s'obtient en décomposant le bichromate de potasse par l'acide sulfurique. On fait une dissolution saturée de bichromate de potasse à la température de 50° à 60°, puis on verse dans la liqueur, par portions, une fois et demie son volume d'acide sulfurique. Il se forme du bisulfate de potasse qui reste en dissolution, et la liqueur abandonnée à elle-même donne, au bout d'une heure ou deux, des cristaux d'acide chromique en longues aiguilles; on décante le liquide et on fait égoutter les cristaux sur de la porcelaine dégourdie. Pour enlever l'acide sulfurique qu'ils peuvent contenir, on les dissout de nouveau dans de l'eau et on les mélange avec un peu de chromate de baryte; l'acide sulfurique est absorbé par la baryte, et l'acide chromique cristallise de nouveau. On le dessèche comme précédemment sur de la porcelaine dégourdie.

1118. **Propriétés de l'acide chromique.** — L'acide chromique est rouge; il cristallise en aiguilles de forme octaédrique, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution est d'un jaune orangé. L'alcool anhydre réagit vivement sur l'acide chromique et le transforme en sesquioxyde de chrome; il suffit de verser quelques gouttes d'alcool absolu sur cet acide pour que la réaction ait lieu avec un tel dégagement de chaleur que souvent l'alcool s'enflamme. L'acide chromique est un oxydant très-énergique. L'acide sulfureux décompose l'acide chromique, lui enlève de l'oxygène et forme du sulfate de sesquioxyde de chrome. Pour le démontrer, il suffit de tremper successivement une baguette de verre dans une dissolution d'acide chromique et d'acide sulfureux : une coloration bleu-verdâtre, due au sesquioxyde de chrome, se produit. C'est cette propriété qui a conduit à la préparation du *vert de chrome.*

1119. **Usages de l'acide chromique.** — A l'état de liberté, l'acide chromique n'est employé que dans les laboratoires; mais à l'état de combinaison avec les bases, il joue un grand rôle comme couleur et comme oxydant. Lorsqu'on veut s'en servir comme oxydant, on met l'acide chromique en liberté à l'aide d'un acide plus énergique.

On fait intervenir en petite proportion l'acide chromique pour modifier jusqu'au noir les couleurs produites par le cachou, le bois de Campêche. En médecine, on commence à se servir de l'acide chromique libre comme *caustique.*

COMBINAISONS DE L'ACIDE CHROMIQUE AVEC LA POTASSE

L'acide chromique forme avec la potasse le *chromate neutre* et le *bichromate de potasse.*

CHROMATE NEUTRE DE POTASSE ($KO,CrO^3 = 97,39$)

1120. **Préparation.** — Le chromate neutre de potasse s'obtient en faisant bouillir une dissolution de bichromate de potasse avec du carbonate de potasse en quantité suffisante pour que la liqueur soit jaune-clair. On évapore la dissolution, qui donne des cristaux anhydres, isomorphes avec le sulfate de potasse.

1121. **Usages.** — Le chromate neutre de potasse, dont la dissolution est alcaline, sert à teindre en jaune, le coton particulièrement. On plonge le tissu successivement dans une dissolution

d'acétate de plomb et de chromate neutre de potasse, ce qui donne un chromate de plomb connu sous le nom de *jaune de chrome*. Dans les arts, on prépare le *jaune de chrome*, dont on fait une grande consommation dans la peinture, en traitant une dissolution d'acétate de plomb par le bichromate de potasse; le précipité desséché est livré au commerce sous forme de pain.

BICHROMATE DE POTASSE ($KO,2CrO^3=147,64$)

1122. **Préparation.** — Dans un four à réverbère on calcine le fer chromé qu'on trouve dans la nature, avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de potasse ; il se forme du chromate de potasse et un peu de silicate et d'aluminate de potasse. On dissout la matière dans l'eau, et on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur soit acide; l'acide silicique se dépose et le chromate neutre de potasse se transforme en bichromate qui cristallise.

On peut se rendre compte de la pureté du bichromate de potasse en calcinant un mélange de ce composé et de sel ammoniac pulvérisé. On pèse le résidu : 100 parties de bichromate de potasse pur donnent 25,92 d'oxyde de chrome anhydre.

1123. **Usages du bichromate de potasse.** — Le bichromate de potasse est la source de tous les sels de chrome. C'est un agent d'oxydation très-énergique. En teinture, il est employé pour produire la couleur jaune et pour faire virer jusqu'au noir le campêche, le cachou. Dans l'impression, on en fait aussi usage comme rongeur ou décolorant. C'est avec lui qu'on produit certains enlevages sur bleu de cuve et qu'on prépare le vert Guignet et l'alun de chrome.

ALUN DE CHROME ($KO,SO^3+Cr^2O^3,3SO^3+24HO=499,64$)

1124. **Historique.** — L'alun de chrome est un sulfate double de sesquioxyde de chrome et de potasse, de soude ou d'ammoniaque; il est isomorphe avec l'alun.

1125. **Préparation.** — On chauffe légèrement une dissolution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, mêlé d'un corps réducteur tel que de l'alcool, de la mélasse, de l'esprit de bois. Par l'évaporation, si la liqueur est suffisamment concentrée, elle donne des cristaux d'alun d'un rouge violet foncé.

Dans les arts, on prépare le *mordant sucré*, qui est de l'alun de

chrome, en faisant cristalliser une dissolution de 4 parties de bichromate de potasse, 2,5 d'acide sulfurique à 66° étendu de 5 litres d'eau, et de 1 de cassonade.

1126. **Propriétés de l'alun de chrome.** — L'alun de chrome cristallise en octaèdres réguliers. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa dissolution, d'un violet sale, chauffée jusqu'à 80°, devient verte et ne donne plus d'alun par l'évaporation.

1127. **Usages de l'alun de chrome.** — L'alun de chrome commence à être utilisé en teinture sur coton ; on l'emploie surtout sous le nom de *mordant sucré.*

C'est avec l'alun de chrome qu'on prépare les sels de chrome et le sesquioxyde du même corps.

AZOTATE DE CHROME

1128. **Préparation.** — On dissout l'alun de chrome dans l'acide azotique et on fait évaporer et cristalliser la liqueur.

On se sert quelquefois de ce sel pour la teinture de certaines laines.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE

Le chrome forme avec le chlore deux combinaisons : le *protochlorure de chrome* $CrCl$ et le *sesquiochlorure de chrome* Cr^2Cl^3. La première combinaison n'a pas d'importance.

On prépare le sesquichlorure de chrome anhydre en chauffant au milieu d'un courant de chlore sec un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon ; on obtient des cristaux en paillettes, couleur fleur-de-pêcher. Ce sel est employé en peinture.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

Les sels de sesquioxyde de chrome sont les seuls en usage. Ils sont verts ou d'un rouge carmin.

On reconnaît toujours un sel de chrome au caractère suivant : fondu avec du nitre ou salpêtre, il engendre un chromate qui, dissous dans l'eau, donne une coloration rouge-orangé, devenant jaune quand on ajoute un peu d'acétate de plomb.

On décèle la trace d'un chromate sur un tissu en brûlant sur

une capsule de platine un morceau de l'échantillon et en chauffant ensuite le charbon produit avec du nitre et du nitrate de plomb ou de l'acétate : s'il y a du chrome, sous l'influence du nitre il se fait du *plomb rouge de Sibérie*, remarquable par sa couleur rouge-orange.

Les sels de chrome précipitent en gris verdâtre par l'ammoniaque. Si le sel de chrome est vert, le précipité est insoluble dans un excès de réactif; s'il est violet, le précipité se dissout en produisant une couleur rougeâtre.

NICKEL (Ni = 29,50)

1129. **Historique.** — Le nickel est un métal rare; il a été découvert en 1775 par Cronstedt. Quand il est pur, il est blanc, magnétique et polaire, s'électrisant par le frottement, s'oxydant par la chaleur et le contact de l'air. Ce métal est ductile, malléable; des traces d'arsenic ou de fer le rendent cassant. Le nickel est très-difficile à fondre, il est presque aussi réfractaire que le manganèse; le charbon en augmente la fusibilité. Sa densité est 8,279, elle augmente par l'écrouissage. Préalablement chauffé, il brûle dans l'oxygène comme le fer. Les acides l'attaquent très-difficilement.

1130. **Préparation du nickel.** — On obtient le nickel sous forme de culot en réduisant par le charbon, au feu de forge, dans un creuset brasqué, l'oxyde de nickel qu'on trouve dans la nature.

On l'extrait aussi, par le même procédé, d'un minéral composé de nickel et d'arsenic que les Allemands appellent *kupfernickel.*

Le nickel est encore retiré d'un résidu qui s'amasse, sous forme de culot, dans les creusets qui servent à préparer le *bleu d'azur* ou *smalt.* Ce résidu est formé de soufre, d'arsenic, de nickel et de fer.

1131. **Usages du nickel.** — Si les usages du nickel sont limités, cela tient à la rareté du métal; cependant on le fait entrer dans un alliage appelé *pack-fong,* qui imite l'argent. Ce composé est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc. C'est un alliage qui sert à faire des objets d'ornement pour harnais, pour voiture; on en fabrique des règles à racler pour l'impression; mais on ne peut pas l'utiliser pour les ustensiles de cuisine, parce qu'il finit par s'oxyder au contact des liqueurs acides et donne naissance à des sels vénéneux.

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE

Le nickel forme avec l'oxygène le *protoxyde de nickel* NiO et le *sesquioxyde de nickel* Ni^2O^3.

PROTOXYDE DE NICKEL (NiO = 37,50)

1132. **Historique.** — L'oxyde de nickel anhydre a une couleur d'un gris cendré; hydraté, il est d'un vert-pomme. On l'a découvert, il y a quelques années, à l'état hydraté, en Pensylvanie, au milieu du fer chromé, sous la forme d'un minéral transparent, d'un vert-émeraude.

1133. **Préparation.** — Pour l'avoir à l'état anhydre, on calcine fortement l'azotate ou l'oxalate de nickel. On l'obtient hydraté en traitant un sel de nickel par une dissolution de potasse ou de soude en excès. Cet oxyde contient toujours un peu de sesquioxyde qu'on peut faire disparaître par la chaleur.

Le protoxyde de nickel est sans usage.

SESQUIOXYDE DE NICKEL (Ni^2O^3 = 83)

1134. **Préparation.** — On calcine à feu modéré de l'azotate de nickel, ou bien on ajoute une dissolution de chlore dans du protoxyde de nickel; le chlore suroxyde une portion du nickel et il se fait un dépôt noir de sesquioxyde de nickel.

1135. **Propriétés.** — Le sesquioxyde de nickel est décomposable par la chaleur en oxygène et en protoxyde de nickel. Traité par les acides, il ne forme pas de sel. On peut le considérer comme un oxyde indifférent.

On emploie quelquefois les oxydes de nickel dans la peinture sur porcelaine et dans les émaux.

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL

Tous les sels de nickel sont verts lorsqu'ils sont solubles dans l'eau ; anhydres, ils sont jaunâtres. Tous ont une réaction acide. La couleur verte est caractéristique. La potasse, la soude, donnent

un précipité couleur vert-pomme avec les sels de nickel. L'ammoniaque fait aussi un précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque. La dissolution devient bleue; elle est précipitée de nouveau en vert par la potasse.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en noir les sels de nickel.

Lorsque, dans une dissolution d'un sel de nickel on ajoute une matière organique, principalement de l'acide tartrique, il ne se fait plus de précipité avec les alcalis; mais le sulfhydrate d'ammoniaque produit toujours un précipité.

Ce qui distingue le nickel du cuivre, avec lequel il peut être confondu par la couleur du précipité, c'est que le prussiate jaune colore en brun les sels de cuivre, même en petite quantité, tandis qu'il donne un précipité vert-pomme avec les sels de nickel.

COBALT (Co = 29,50)

1136. **Historique.** — Le cobalt a été obtenu pour la première fois à l'état métallique par le chimiste Brandt, en 1733. Dans la nature, il existe sous des formes assez variées; il entre dans la composition de la plupart des fers météoriques. Le minerai qui sert à son extraction est l'*arsenio-sulfure de cobalt,* appelé encore *cobalt gris,* que l'on rencontre principalement en Suède.

1137. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on prépare le cobalt en calcinant dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de cobalt et de charbon; il se forme au fond du creuset un culot de cobalt carburé. Il est très-difficile d'avoir du cobalt exempt de traces de nickel et de fer.

1138. **Propriétés du cobalt.** — Le cobalt métallique réduit en poudre est inflammable à l'air comme le fer et le nickel. Pur, il est blanc comme l'argent; il a une texture à petits grains; il est susceptible d'un beau poli. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus l'attaquent assez difficilement; l'acide azotique l'oxyde rapidement.

1139. **Usages du cobalt.** — Le cobalt à l'état de métal est sans usage. Il pourrait s'allier à la plupart des métaux; mais il est rare.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE

Le cobalt forme avec l'oxygène le *protoxyde de cobalt* CoO et le *sesquioxyde de cobalt* Co^2O^3, qui n'a pas d'importance.

PROTOXYDE DE COBALT ($CoO = 37,50$)

1140. **Préparation.** — On obtient le protoxyde de cobalt hydraté en versant une dissolution de potasse dans du sulfate ou de l'azotate de cobalt; il se fait un précipité bleu-lavande qui, lavé à l'eau bouillante et calciné, donne l'oxyde de cobalt.

On peut l'avoir anhydre en calcinant du carbonate de cobalt dans un creuset fermé.

1141. **Propriétés du protoxyde de cobalt.** — Le protoxyde de cobalt est une poudre d'un gris foncé. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en un mélange de protoxyde et de sesquioxyde de cobalt correspondant à l'oxyde magnétique de fer; chauffé avec du borax ou avec un autre fondant, il le colore en bleu, et la couleur résiste à une température très-élevée; c'est à cause de cela qu'il est employé à la coloration des porcelaines et des verres; chauffé avec de la magnésie, il forme une poudre d'un beau rose; avec l'oxyde de zinc, la poudre est verte; et avec l'alumine, la poudre est d'un bleu très-riche utilisé en peinture.

1142. **Usages de l'oxyde de cobalt.** — L'oxyde de cobalt sert à colorer en bleu les verres et la porcelaine; il est employé aussi à la préparation du *smalt* ou *bleu d'azur,* dont on fait une si grande consommation dans les fabriques de papiers peints.

1143. **Préparation du smalt ou bleu d'azur.** — Le smalt est particulièrement préparé, en Saxe et dans d'autres localités de l'Allemagne, avec l'arsenio-sulfure de cobalt, qu'on trouve dans la nature. On grille le minerai pour chasser l'arsenic, puis on le fond avec un mélange de sable et de carbonate de potasse dans un pot de verrerie. C'est au fond de ce pot qu'on trouve un culot métallique composé principalement d'arséniures de nickel et de fer; la matière vitreuse séparée est réduite en poudre fine et vendue sous le nom de *bleu d'azur.*

BLEU DE COBALT ou BLEU THÉNARD

On préparait autrefois le *bleu Thénard,* ainsi nommé du nom de l'inventeur, en calcinant au rouge-cerise, dans un creuset, un mélange de 1 partie de phosphate de cobalt avec 8 parties d'alumine en gelée. On broyait ensuite la matière.

1144. **Usages.** — Le bleu Thénard a été abandonné par les peintres depuis la découverte de l'*outremer artificiel.*

OUTREMER

1145. **Historique.** — Le *bleu Thénard* avait pour but de remplacer une couleur naturelle tirée du *lapis-lazuli,* appelée *outremer.* Cette dernière était tellement coûteuse qu'on cherchait par tous les moyens à lui en substituer une autre.

En 1828, M. Guimet découvrit qu'on pouvait fabriquer sur une grande échelle un bleu en calcinant dans un four à porcelaine un mélange de kaolin, de carbonate de soude et de soufre. Depuis lors ce bleu, auquel on donna le nom de *bleu d'outremer artificiel*, a été très-employé dans la peinture, dans l'impression et dans les apprêts.

1146. **Propriétés de l'outremer.** — L'outremer artificiel varie de nuance selon son degré de pureté. Souvent le soufre s'y trouve en excès; on le constate en délayant un peu d'outremer dans de l'eau et en chauffant le mélange. Lorsque dans la liqueur on verse une dissolution d'acétate de plomb, si la couleur devient noirâtre, l'outremer devra être rejeté ou lavé comme contenant trop de soufre. En Allemagne, on fabrique de l'outremer vert qui contient presque toujours du soufre en excès, nuisible particulièrement dans l'impression.

Les outremers artificiels ne résistent pas aux acides. Quand on verse du vinaigre ou de l'acide acétique sur de l'outremer, on remarque qu'il résiste plus ou moins selon qu'il a été fabriqué lentement ou rapidement. L'outremer naturel, au contraire, n'est pas attaqué par les acides.

PROTOCHLORURE DE COBALT ($CoCl = 65$)

1147. **Préparation.** — Le chlorure de cobalt se prépare en dissolvant de l'oxyde de cobalt dans de l'acide chlorhydrique.

1148. **Propriétés.** — La dissolution de chlorure de cobalt est rose lorsqu'elle est très-étendue; si on la concentre, elle devient d'un beau bleu. Ce changement de couleur a donné l'idée d'en faire une *encre sympathique.* On écrit sur une feuille de papier avec une dissolution très-étendue de chlorure de cobalt, les lettres paraissent roses; mais dès qu'on chauffe la feuille de papier sur laquelle on a tracé des caractères, elles sont d'un beau bleu. Par refroidissement, la couleur redevient rose, et réciproquement,

par la chaleur elle est bleue. Ce phénomène peut être reproduit alternativement plusieurs fois. Si le chlorure de cobalt contient du fer, les caractères sont verdâtres.

1149. **Usages du chlorure de cobalt.** — On avait essayé de faire des écrans de fantaisie représentant des paysages dont les arbres paraissaient dépouillés de feuilles ; lorsqu'on approchait du feu ces peintures au chlorure de cobalt, les feuilles peintes avec un mélange de sels de fer et de cobalt devenaient vertes ; mais ces dessins n'eurent pas de succès.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT

Les sels de protoxyde de cobalt, qui sont les seuls que l'on connaisse, sont tantôt roses, couleur fleur-de-pêcher comme le phosphate de cobalt, le chlorure de cobalt, et tantôt rouges comme le sulfate ; ils sont d'un beau bleu lorsqu'ils sont anhydres. Mélangés avec les sels de nickel, ils sont couleur améthyste.

Les sels de cobalt sont tous acides et leur saveur est astringente.

La potasse et la soude précipitent en bleu-lavande les sels de cobalt. Le précipité devient rose si l'alcali est en excès ; abandonné à l'air, il passe au vert sale en se suroxydant. L'ammoniaque donne un précipité bleu soluble dans un excès de réactif ; la liqueur se colore en brun-acajou. Les carbonates alcalins donnent un précipité rose de carbonate de cobalt. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en noir les sels de cobalt.

Quand on calcine un sel de cobalt avec du borax ou de l'alumine, on produit une coloration bleue caractéristique.

ZINC (Zn = 33)

1150. **Historique.** — Il y a soixante-quinze ans, Lavoisier disait que le zinc était un demi-métal. Cette opinion, qui n'était pas la sienne, mais celle des anciens, n'est plus admissible aujourd'hui. On ne pouvait pas à cette époque considérer le zinc comme un métal malléable, il n'était pas assez pur ; il n'y a guère que depuis vingt ans qu'on sait purifier le zinc de manière à le rendre propre au laminage. S'il est possible aujourd'hui de faire des clous de zinc, c'est parce que ce métal peut être laminé convenablement. Autrefois on disait que le zinc était cassant à froid et à chaud : quand on chauffe, en effet, du zinc à une température

voisine de son point de fusion, il devient cassant. A la température ordinaire, le zinc est encore cassant s'il a cristallisé ; mais si l'on a soin de battre au marteau le zinc, de manière à détruire la cristallisation, on obtient du zinc flexible et malléable, toutefois lorsque le zinc est pur.

1151. **Propriétés physiques du zinc.** — Le zinc est malléable, ductile, faiblement tenace. A l'état de pureté, il est d'un blanc bleuâtre. Exposé à l'air, il se recouvre d'une couche de sous-oxyde de zinc qui lui donne une couleur grise. Cette couche le protége mieux contre les actions de l'atmosphère. Ce métal a l'inconvénient d'être très-dilatable : aussi, quand on couvre un toit de zinc, il faut toujours laisser au métal l'espace nécessaire pour sa dilatation. La meilleure manière d'utiliser le zinc serait de le faire servir comme ardoise. La densité du zinc varie entre 6,86 et 7,20. L'emploi du zinc est fondé sur sa légèreté ; mais il faut se garder de clouer du zinc avec des clous de fer, à moins qu'on ne les recouvre de zinc ; car le fer et le zinc forment un couple voltaïque dans lequel le zinc joue le rôle d'élément positif et acquiert pour l'oxygène une affinité assez grande pour décomposer l'eau à la température ordinaire ; en présence de la potasse ou d'un alcali, il s'oxyde superficiellement en préservant le fer de la rouille.

1152. **Propriétés chimiques.** — Le zinc s'altère lentement dans l'eau ; il s'oxyde aux dépens du liquide ; au contact de l'air et de l'eau, il se recouvre d'une couche de carbonate de zinc. Ce métal est attaqué par les acides même les plus faibles.

Les acides énergiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, le dissolvent avec un dégagement d'hydrogène. L'acide azotique oxyde le zinc et produit en outre des vapeurs blanches de bioxyde d'azote, de protoxyde d'azote, de vapeur d'eau, et dans la liqueur on trouve de l'azotate d'ammoniaque.

1153. **Action de la chaleur.** — Le zinc fond à une température inférieure à 440° ; on peut le couler dans une lingotière ; en se solidifiant, il cristallise. Le zinc entre en vapeur à 1000° environ. Quand on chauffe dans une cornue de terre du zinc, il fond et distille ; on le recueille dans l'eau. Le zinc en vapeur brûle avec une flamme bleuâtre. Mettez dans un creuset C (fig. 174) de la grenaille de zinc, recouvrez-le d'un couvercle B percé d'un trou A, chauffez le creuset à la température du rouge blanc, un jet de zinc enflammé sortira au bout d'un certain temps et le résidu sera de l'oxyde de zinc.

Fig. 174.

1154. **Usages du zinc.** — Le zinc est employé, à cause de sa légèreté, pour faire un grand nombre d'appareils nécessaires à

l'économie domestique. On prépare avec lui le fer galvanisé, c'est-à-dire le fer revêtu d'une couche de zinc ; les fils télégraphiques sont des fils de fer revêtus de zinc. En outre, le zinc entre dans plusieurs alliages ; mais on ne pourrait pas faire usage du zinc pour les besoins culinaires, parce que ses composés sont vénéneux. Il entre dans la fabrication du laiton.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE

Le zinc forme avec l'oxygène le *protoxyde de zinc* ZnO et le *bioxyde de zinc* ZnO^2. Le bioxyde de zinc est sans importance.

PROTOXYDE DE ZINC (ZnO = 41)

1155. **Historique.** — Le protoxyde de zinc était appelé par les anciens *lana philosophica,* à cause de sa légèreté ; aujourd'hui, il est connu dans le commerce sous le nom de *blanc de zinc.*

1156. **Préparation du protoxyde de zinc.** — Le protoxyde de zinc se prépare dans les arts en chauffant du zinc dans de grandes cornues de terre et en faisant arriver le produit dans une chambre à l'aide de longs tubes. Dans les laboratoires, on chauffe du zinc dans un creuset au contact de l'air jusqu'à ce qu'il s'enflamme ; il se dépose sur les bords du creuset une matière floconneuse blanche d'oxyde de zinc ; une portion se volatilise à cause de sa légèreté. On purifie l'oxyde de zinc par des lavages. Lorsqu'on veut de l'oxyde de zinc très-pur, on décompose l'azotate ou le carbonate de zinc par la chaleur.

1157. **Propriétés de l'oxyde de zinc.** — L'oxyde de zinc est un oxyde fixe, qui joue le rôle d'une base énergique. Quelle que soit la température à laquelle on le porte, il ne fond pas ; seulement il jaunit, et par le refroidissement il redevient blanc.

1158. **Usages du protoxyde de zinc.** — Le blanc de zinc est employé comme couleur à la place du blanc de céruse, parce qu'il ne noircit pas au contact de l'hydrogène sulfuré ; lorsqu'il brunit, c'est qu'il est associé à un sel de plomb. Mais si l'oxyde de zinc n'a pas d'action malfaisante comme le blanc de céruse, il présente l'inconvénient de couvrir moins bien les surfaces, il est moins opaque. Au reste, il est toujours facile de constater la différence du blanc de zinc avec le blanc de céruse, il suffit de peindre une feuille de papier avec ces deux couleurs séparément

et de les exposer ensuite aux vapeurs du gaz hydrogène sulfuré ou même aux émanations des fosses d'aisance : le blanc de céruse noircira, tandis que le blanc de zinc ne changera pas de couleur. En médecine, on l'emploie à l'extérieur comme astringent et à l'intérieur comme antispasmodique.

SULFATE DE ZINC ($ZnO,SO^3+7HO=144$)

1159. **Historique.** — Le sulfate de zinc est appelé *vitriol blanc, couperose blanche;* il provient du grillage du sulfure de zinc, appelé *blende.*

1160. **Préparation.** — Dans les laboratoires, le sulfate de zinc est un résidu qu'on obtient quand on traite le zinc par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique pour faire de l'hydrogène, ou lorsqu'on fait fonctionner une pile Bunsen.

Autrefois, pour avoir du sulfate de zinc, on grillait la pyrite de zinc ou le sulfure, appelé *blende,* dans un creuset ou en tas. Dans cette opération, une réaction a lieu, une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et la blende se change en sulfate de zinc.

Le sulfate de zinc préparé par ce procédé contient toujours de l'oxyde de fer. Pour s'en débarrasser, on dissout le sulfate, et on fait passer dans la dissolution un courant de chlore qui change le protoxyde de fer en sesquioxyde insoluble. On fait ensuite bouillir la liqueur pour chasser l'excès de chlore, et on y introduit un peu d'oxyde de zinc pur, qui s'empare de l'acide sulfurique libre. Au bout d'une heure, le sesquioxyde de fer est déposé, on filtre la liqueur et on l'évapore.

1161. **Propriétés du sulfate de zinc.** — Le sulfate de zinc cristallise avec 7 équivalents d'eau ; il est isomorphe avec le sulfate de magnésie. C'est à cause de cela que dans la classification on range aujourd'hui le zinc à côté du magnésium. Le sulfate de zinc est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

1162. **Usages.** — Le sulfate de zinc entre dans quelques impressions. En médecine, on en fait usage pour les maladies des yeux. Ces applications sont peu importantes ; le sulfate de zinc, qu'on obtient en quantité considérable dans le résidu des piles, n'aura de valeur réelle que le jour où, par la calcination, on saura en retirer à bas prix l'oxygène, l'acide sulfureux et l'oxyde de zinc ; l'oxygène servira à la combustion, l'acide sulfureux à la préparation des hyposulfites ou de l'acide sulfurique, et l'oxyde de zinc à la peinture.

CARBONATE DE ZINC ($ZnO,CO^2=63$)

1163. **Historique.** — Il existe dans la nature un minéral connu sous le nom de *calamine*, qui est du carbonate de zinc anhydre. Le plus souvent la calamine est en masse compacte. C'est avec elle qu'on prépare le zinc. Dans les laboratoires, lorsqu'on verse une dissolution de carbonate de potasse ou de soude sur du sulfate de zinc, on obtient un précipité blanc, gélatineux, de carbonate de zinc hydraté, mais qui n'a pas d'importance. En médecine, le carbonate de zinc est employé comme astringent et siccatif.

CHLORURE DE ZINC ($ZnCl=68,50$)

1164. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on traite la limaille de zinc par de l'acide chlorhydrique pour avoir le chlorure de zinc.

Dans les arts, on prend le résidu qu'on obtient en passant le blanc de zinc au tamis, et on le traite par l'acide chlorhydrique, puis on évapore la dissolution ; le chlorure de zinc se prend en masse cristalline.

1165. **Propriétés du chlorure de zinc.** — Le chlorure de zinc est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Vers 250° il devient liquide ; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *beurre de zinc;* et vers 400° il entre en vapeur. Sa propriété liquide a été souvent mise à profit dans les laboratoires pour former des bains dans lesquels on puisse chauffer des corps à une température supérieure à 100°. Cependant, comme il est un peu volatil, il émet des vapeurs incommodes.

1166. **Usages du chlorure de zinc.** — On a essayé le chlorure de zinc pour désinfecter les fosses d'aisance, parce que ce sel a la propriété de décomposer le sulfhydrate d'ammoniaque. Il se forme du sulfure de zinc et du chlorhydrate d'ammoniaque, qui n'ont pas d'action sur l'économie animale et sur les matières organiques. On ne pourrait pas employer pour le même usage le sulfate de zinc comme désinfectant, parce qu'il produirait du sulfate d'ammoniaque qui, en contact avec de la chaux, de l'oxyde de fer et de l'eau, se décomposerait en sulfure et donnerait naissance à de l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure de zinc est employé avec succès dans les impressions comme mordant. On le mêle aussi à l'état de pureté dans les

empois pour apprêts, afin de les conserver. M. Sorel a utilisé les mélanges de chlorure de zinc et d'oxyde de zinc pour composer une pâte propre au moulage des médailles; les dentistes en font usage, parce que cette pâte se solidifie très-vite; on y ajoute ordinairement de 2 à 3 pour cent de borax ou de sel ammoniac pour empêcher que la matière ne durcisse trop vite. En médecine, le chlorure de zinc sert comme caustique pour cautériser les plaies cancéreuses.

CARACTÈRES DES SELS DE ZINC

Tous les sels de zinc sont incolores, à moins que leur acide ne soit coloré; leur saveur est styptique, amère et nauséabonde. Le blanc d'œuf est leur contre-poison.

La potasse, la soude et l'ammoniaque donnent, avec les sels de zinc, des précipités blancs qui se dissolvent dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins les précipitent en blanc. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les sels de zinc quand ils sont acides; mais le sulfhydrate d'ammoniaque les précipite.

MÉTALLURGIE DU ZINC

1167. Le principal minerai de zinc est la *calamine* (carbonate de zinc), que l'on trouve en Silésie et dans la Vieille-Montagne, près d'Aix-la-Chapelle, en Prusse. On extrait aussi une certaine quantité de zinc de la *blende* (sulfure de zinc).

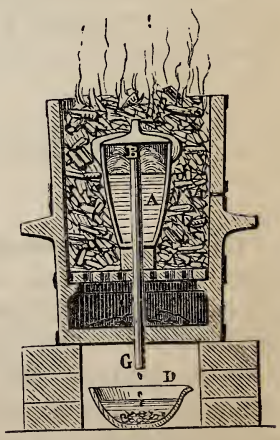

Fig. 175.

Théoriquement, le traitement du minerai de zinc est simple : on calcine la calamine pour lui enlever son acide carbonique et la rendre friable ; on la réduit en poudre et on l'introduit, avec du charbon, dans des cornues de terre que l'on chauffe au rouge blanc dans des fours à réverbère. L'oxyde de zinc est réduit par le charbon, de l'oxyde de carbone se dégage, et le zinc métallique vient couler dans des allonges adaptées aux cornues. Ce procédé est connu sous le nom de *procédé per ascensum*. On fond ensuite le zinc pour le purifier.

Si le minerai est à l'état de sulfure, on le grille d'abord.

En Angleterre, on distille le zinc par un procédé connu sous le nom de *distillation per descensum*. Dans un creuset A (fig. 175),

percé d'un trou à la partie inférieure, on engage un tuyau d'argile AC dont l'extrémité supérieure s'élève jusqu'au haut du creuset, puis on remplit le creuset de zinc, on lute le couvercle et on le dispose sur un foyer de manière que le tuyau traverse le fourneau et vienne au-dessus d'une terrine D pleine d'eau. Par la chaleur, le zinc fond, puis sa vapeur descend par le tuyau, se condense et coule dans l'eau. Le zinc est ensuite refondu et coulé en lames. Le procédé anglais est abandonné presque partout.

CADMIUM (Cd = 56)

1168. **Historique.** — Le cadmium a été découvert en 1818 par Hermann et Stromeyer. C'est un métal blanc, qui entrerait dans les alliages s'il était moins rare. Plus fusible et plus volatil que le zinc, il se rencontre toujours dans les premiers produits de la distillation de ce dernier métal. C'est en chauffant l'oxyde ou le carbonate de cadmium avec du charbon qu'on le prépare.

COMBINAISONS DU CADMIUM

Parmi les combinaisons que le cadmium forme avec l'oxygène, le soufre, le chlore, l'iode, nous remarquerons le *sulfure* et l'*iodure de cadmium*.

SULFURE DE CADMIUM (CdS = 72)

1169. **Préparation.** — Le sulfure de cadmium naturel est très-rare. Le sulfure de cadmium artificiel s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un sel de cadmium. Il se fait un précipité d'un beau jaune.

1170. **Usages du sulfure de cadmium.** — Le sulfure de cadmium est employé dans la peinture à cause de la beauté de sa couleur jaune ; en réalité sa teinte est orangée, c'est pourquoi, lorsqu'on mêle ce jaune avec du rouge, la couleur brunit. On ne peut pas faire de vert avec ce jaune, parce que le rouge qui s'y trouve inhérent ternit la nuance. Le jaune de cadmium présente l'avantage de ne pas noircir par l'hydrogène sulfuré.

IODURE DE CADMIUM ($CdI_2 = 183$)

1171. **Préparation.** — L'iodure de cadmium s'obtient en faisant bouillir de l'iode en suspension dans l'eau avec de la limaille de cadmium; la dissolution qui se forme donne un produit nacré soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1172. **Usages de l'iodure de cadmium.** — L'iodure de cadmium est employé en photographie, et en médecine contre les maladies scrofuleuses.

CARACTÈRES DES SELS DE CADMIUM

Les sels de cadmium ont à peu près les caractères des sels de zinc. Ils sont en général incolores. L'hydrogène sulfuré les précipite en jaune. Une lame de zinc plongée dans la dissolution d'un sel de cadmium précipite le métal sous forme de paillettes cristallines.

URANIUM ($U = 60$)

1173. **Historique.** — L'uranium a été découvert en 1789 par Klaproth; mais c'est M. Péligot qui isola le premier l'uranium à l'état de métal en 1842. Avant lui, on considérait comme métal l'urane, qui n'était qu'un oxyde d'uranium.

On peut l'obtenir en traitant le chlorure d'uranium par le potassium.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE

L'uranium forme avec l'oxygène le *protoxyde d'uranium* UO et le *sesquioxyde* U^2O^3. Ce dernier est seul important.

SESQUIOXYDE D'URANIUM ($U^2O^3 = 144$)

1174. **Préparation.** — On trouve en Bohême un minerai appelé *pechblende,* qui est l'uranium oxydé. On traite ce minerai

par de l'acide azotique, ce qui donne une liqueur jaune-verdâtre qui, abandonnée à elle-même, produit des cristaux abondants d'azotate de sesquioxyde d'uranium. Ce sel calciné se décompose vers 250° et laisse pour résidu du sesquioxyde d'uranium anhydre.

1175. Propriétés du sesquioxyde d'uranium. — Le sesquioxyde d'uranium est la base des sels d'uranium. Sa couleur est d'un jaune vif. Chauffé vers 100°, il perd son eau de cristallisation; à 300°, il devient anhydre. Si la température est plus élevée, cet oxyde abandonne une partie de son oxygène et passe à l'état d'oxyde salin vert UO,U^2O^3. Les acides le dissolvent facilement. Les bases alcalines ne le précipitent pas complétement. Comme l'alumine, il forme avec la potasse, la soude, un uranate de potasse ou de soude soluble dans un excès d'alcali.

Les sels d'uranium formés par le sesquioxyde d'uranium et un acide présentent une anomalie remarquable. Lorsqu'on fait cristalliser un sel d'uranium dans l'acide qui lui est propre, on obtient une combinaison qui ne suit pas la loi des sels. Ainsi on sait que dans les sulfates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base dans le rapport de 3 à 1, et dans les sulfates de sesquioxyde, le rapport est de 9 à 3. Au contraire, dans le sulfate, l'azotate, de sesquioxyde d'uranium, le rapport est de 3 à 1; ce qui donne pour formule :

U^2O^3,SO^3 et U^2O^3,AzO^5, au lieu de $U^2O^3,3SO^3$ et $U^2O^3,3AzO^5$.

Pour expliquer cette exception, M. Péligot suppose que le sesquioxyde d'uranium est un protoxyde formé par la combinaison de l'oxygène avec un radical hypothétique nommé *uranyle* (U^2O^2); par suite, le sesquioxyde d'uranium devient un protoxyde d'uranyle. Cette théorie est appuyée sur plusieurs faits.

1176. Usages du sesquioxyde d'uranium. — Les applications de cet oxyde sont limitées à cause de sa rareté. Cependant on s'en sert pour certaines couleurs jaunes sur porcelaine et sur verre. L'oxyde d'uranium communique au cristal une couleur jaune d'un reflet verdâtre. Ce n'est pas à l'état de sesquioxyde d'uranium pur que cet oxyde est employé; c'est à l'état d'*uranate acide de soude* ou de *jaune d'urane* qu'on le fait entrer dans l'art céramique et dans la photographie, parce qu'il est sensible à la lumière.

1177. Jaune d'urane ou uranate acide de soude. — On réduit en poudre le minerai appelé *pechblende,* qu'on trouve en Hongrie; on le mêle avec de la craie et on le grille; il se forme de l'uranate de chaux que l'on fait dissoudre dans l'eau, puis on ajoute de l'acide sulfurique, qui produit du sulfate de chaux presque insoluble; on décante la liqueur et on y ajoute un excès

de carbonate de soude, qui précipite les oxydes et redissout le sesquioxyde d'uranium. On fait bouillir la liqueur saturée de carbonate de soude, puis on y verse de l'acide sulfurique tant qu'il se produit une effervescence; il se fait un dépôt d'uranate de soude peu soluble, qu'on lave et qu'on dessèche.

CARACTÈRES DES SELS D'URANIUM

Les sels d'uranium peuvent être classés en deux séries : les sels à base de protoxyde et les sels à base de sesquioxyde d'uranium. Les premiers sont verts et les autres sont jaunes; mais les sels à base de protoxyde peuvent toujours être transformés en sels à base de sesquioxyde par un oxydant tel que l'acide azotique, le chlore, etc.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels d'uranium ; mais le sulfhydrate d'ammoniaque les précipite en noir à l'état de sesquioxyde hydraté.

Les sels de sesquioxyde d'uranium sont précipités par les alcalis, et le précipité qui se forme est un *uranate alcalin* et non un sesquioxyde.

TUNGSTÈNE (W = 92)

1178. **Historique.** — Le tungstène a été isolé par les frères d'Elhujart; mais c'est Scheele qui découvrit l'acide tungstique. Le tungstène existe dans la nature, dans un minerai appelé *wolfram,* qui est un tungstate double de fer et de manganèse. On l'obtient en chauffant l'acide tungstique dans un creuset brasqué. Ce métal a une densité considérable, elle s'élève à 17,5. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire; mais à la chaleur rouge il se change en acide tungstique. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas sensiblement; mais les acides azotique et sulfurique, sous l'influence de la chaleur, le transforment en acide tungstique.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE

Le tungstène forme avec l'oxygène deux oxydes bien définis : le *bioxyde de tungstène* WO^2 et l'*acide tungstique* WO^3, qui est le plus important.

ACIDE TUNGSTIQUE ($WO^3 = 116$)

1179. **Préparation.** — On prépare l'acide tungstique avec le minerai appelé *wolfram,* que l'on trouve dans beaucoup de localités et notamment aux environs de Limoges. On l'attaque par l'eau régale; le fer et le manganèse qui sont associés le dissolvent à l'état de chlorure; et le tungstène reste à l'état d'acide tungstique insoluble. On filtre la liqueur, on lave le précipité et on le dissout dans l'ammoniaque; il se forme du tungstate d'ammoniaque soluble, qu'on sépare de la gangue quartzeuse et du minerai non attaqué. La liqueur, abandonnée à elle-même, donne de petits cristaux prismatiques de tungstate d'ammoniaque. Pour avoir l'acide tungstique, il suffit de chauffer le tungstate d'ammoniaque au contact de l'air; l'ammoniaque se dégage et l'acide tungstique reste sous la forme d'une poudre jaune-clair, insoluble dans l'eau et dans les acides.

Si l'on chauffe de l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène à une chaleur modérée, on obtient une poudre brune qui est du bioxyde de tungstène.

1180. **Usages de l'acide tungstique.** — Jusqu'ici on n'a fait usage que du tungstate d'ammoniaque pour rendre les tissus incombustibles.

ÉTAIN ($Sn = 59$)

1181. **Historique.** — L'étain est un métal connu de toute antiquité. En Europe, on en consomme de 9 à 10 millions de kilogrammes. L'Angleterre, l'Inde, la Saxe, la Bohême, sont les principales contrées qui fabriquent l'étain. A elle seule l'Angleterre en fournit presque la moitié de la production; mais c'est de l'Inde, de la presqu'île de Malacca, que nous vient le meilleur étain connu sous le nom d'*étain Banca.* La plus grande partie de l'étain consommé en France vient de l'étranger. La facilité avec laquelle on l'extrait du bioxyde d'étain par le charbon a été la cause de ses usages dans les siècles les plus reculés. C'est avec lui, en effet, qu'on fait le bronze, qui servait dans les temps anciens à fabriquer les armures et les instruments aratoires. Aujourd'hui encore les alliages les plus importants renferment de l'étain.

1182. **Propriétés physiques de l'étain.** — L'étain est un métal presque aussi blanc que l'argent quand il est bien poli; il est même difficile de le distinguer à la vue. L'étain ressemble au plomb par ses propriétés physiques; comme lui il est mou, se lamine, mais ne s'écrouit pas. Dans la plupart des applications, l'étain pourrait remplacer le plomb, s'il ne coûtait pas si cher, tandis que le plomb ne pourrait pas prendre la place de l'étain, principalement dans l'orfévrerie.

L'étain est solide jusqu'à 228° environ. Lorsqu'il est en feuilles très-minces, il est si facile à fondre qu'on peut le rendre liquide en le chauffant sur une carte sans la brûler. L'étain cristallise tantôt sous forme cubique et tantôt sous forme octaédrique. Il présente une particularité : lorsqu'il a été coulé sous forme de baguette, il se plie en faisant entendre un bruit appelé *cri de l'étain;* ce cri finit par disparaître à mesure que l'étain s'échauffe. Il est probable que le bruit provient du changement qui s'opère dans les cristaux qui se brisent. L'étain est susceptible d'être réduit en poudre très-fine; pour cela, il suffit de fondre de l'étain à une basse température et de l'agiter fortement. On fait bien l'expérience en versant de l'étain fondu dans une boîte ayant la forme d'un œuf; on l'agite rapidement, l'étain se réduit en poudre très-fine qu'il suffit de tamiser et de mettre en contact avec de l'eau; les parties les plus fines restent en suspension dans l'eau. On a fait autrefois des peintures sur verre et sur papier en répandant de la poudre d'étain sur des couches de colle placées symétriquement. L'étain n'est pas volatil; mais, à une température suffisamment élevée, il absorbe de l'oxygène et se transforme en bioxyde d'étain. La densité de l'étain est 7,29. Ce métal est très-malléable, on en fait des feuilles qui servent d'enveloppe au chocolat. Il n'a pas de sonorité; mais allié, notamment au cuivre, il devient sonore.

1183. **Propriétés chimiques de l'étain.** — L'étain s'oxyde très-peu à l'air à la température ordinaire, parce qu'il appartient à la classe des métaux qui forment des oxydes jouant le rôle d'acide. C'est à cause de cela qu'on l'emploie pour préserver les métaux qui s'oxydent vite, comme le cuivre, contre l'action des agents atmosphériques. Lorsqu'on chauffe de l'étain à une température élevée, il s'oxyde rapidement, il se recouvre d'abord d'une couche grise formée par un mélange de protoxyde et de bioxyde d'étain. Si l'on prolonge longtemps l'action de la chaleur, il se transforme en acide stannique. Ce changement est facilité par la présence de métaux dont les propriétés électriques sont contraires. C'est sur ce changement qu'on s'appuie lorsque,

pour préparer de la *potée d'étain,* on chauffe un alliage de plomb et d'étain.

1184. **Action des acides.** — Les acides ont moins d'action sur l'étain que sur beaucoup d'autres métaux, à cause du rôle qu'il joue comme acide. L'acide azotique étendu attaque l'étain ; mais s'il est très-concentré, il n'a pas d'action sur lui : par exemple, si l'on verse de l'acide azotique concentré sur de l'étain en grenaille, aucune réaction n'a lieu ; mais si l'on ajoute de l'eau à l'acide, immédiatement il se dégage des vapeurs rutilantes, et il reste une poudre blanche qui est de l'acide stannique. L'acide azotique très-étendu dissout l'étain sans laisser dégager de gaz, et donne naissance à divers produits tels que de l'azotate de protoxyde d'étain, de l'azotate d'ammoniaque.

L'acide chlorhydrique très-concentré attaque l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure en dégageant de l'hydrogène ; mais si l'acide est très-étendu, il n'a pas sensiblement d'action sur lui. L'eau régale dissout rapidement l'étain et produit du bichlorure d'étain. L'acide sulfurique étendu attaque peu l'étain ; mais s'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement en dégageant de l'acide sulfureux. La chaleur aide beaucoup à la réaction des acides. Par exemple, lorsque dans un vase étamé on chauffe une substance contenant du vinaigre (acide acétique) et du sel marin, l'étain est attaqué sensiblement. Dans cette réaction, il y a deux effets : l'un produit par l'acide acétique sur l'étain, et l'autre par l'acide chlorhydrique engendré. En effet, en chauffant de l'acide acétique avec du chlorure de sodium, on fait de l'acétate de soude et de l'acide chlorhydrique. C'est à cause de cette double action de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique que, dans la cuisson des aliments dans des vases étamés, on dissout toujours de l'étain, surtout lorsqu'on prépare des mets avec des acides végétaux et du sel de cuisine. L'étain n'est pas vénéneux, il est seulement purgatif ; mais il communique aux aliments l'odeur de poisson, parce que le chlorure d'étain qui se forme a l'odeur de marée. A petite dose, ce sel est inoffensif ; mais l'odeur qu'il développe est tellement sensible qu'elle n'échappe pas au goût des gastronomes, et principalement au goût de ceux qui ont l'habitude de manger une nourriture préparée dans des vases de fer.

1185. **Action des alcalis.** — L'étain est attaqué par une dissolution alcaline très-concentrée. Quand on fait bouillir une dissolution de potasse dans un vase étamé, il se forme toujours du stannate de potasse. Si l'on mêle, en effet, une portion de la liqueur avec du chlorure d'or, on produit une coloration d'un

rouge foncé, indiquant la présence du *pourpre de Cassius,* parce que les sels de protoxyde d'étain font avec une dissolution d'or un précipité pourpre. Cette action des alcalis sur l'étain explique pourquoi on se sert de vases de fer et non de vases de cuivre étamé pour faire bouillir les dissolutions alcalines.

1186. **Usages de l'étain.** — L'étain est employé à l'état libre et à l'état d'alliage. En feuille mince ou en poudre fine, il est quelquefois appliqué sur tissu ou sur papier pour produire le blanc à l'éclat métallique; mais sa plus grande application en feuille, c'est de servir à envelopper le chocolat, les parfums et les bonbons.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE

L'étain forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies : le *protoxyde d'étain* SnO et le *bioxyde d'étain* ou l'*acide stannique* SnO^2. Ces deux oxydes, en se combinant, donnent naissance à plusieurs oxydes intermédiaires.

PROTOXYDE D'ÉTAIN (SnO = 67)

1187. **Préparation.** — Le protoxyde d'étain ne peut pas être obtenu au contact de l'air. On le produit en décomposant le protochlorure d'étain par une dissolution de carbonate de soude : il se fait du chlorure de sodium, de l'acide carbonique qui se dégage; on obtient un précipité de protoxyde d'étain hydraté.

1188. **Propriétés.** — Le protoxyde d'étain est blanc et insoluble dans l'eau. Desséché à l'abri de l'air, il est brun-foncé ou vert-olive; il perd son eau et se transforme en protoxyde d'étain anhydre. Ce dernier brûle comme de l'amadou, devient blanc et se change en bioxyde d'étain. Le protoxyde d'étain est soluble dans une dissolution de potasse en excès; c'est à cause de cela que, pour le préparer, on remplace la potasse par le carbonate de potasse. C'est une base peu énergique.

1189. **Usages du protoxyde d'étain.** — Le protoxyde d'étain n'a pas d'usage à l'état-libre; mais combiné avec un acide, il agit comme réducteur. Par exemple, lorsqu'on veut faire disparaître une tache de rouille sur un tissu, on emploie l'acide oxalique; le plus souvent la tache résiste. Si, au contraire, on fait bouillir un peu de sel d'oseille (bioxalate de potasse) dans une cuiller d'étain, et si on applique le produit sur la tache, au bout de trois

quarts d'heure au plus, elle aura disparu : il se fait, en effet, un oxalate d'étain qui réagit sur le fer et donne lieu à de l'oxalate de fer incolore et à de l'oxyde d'étain.

BIOXYDE D'ÉTAIN ou ACIDE STANNIQUE (SnO^2=75)

1190. **Préparation.** — Le bioxyde d'étain est un acide très-énergique qui peut être obtenu sous deux états isomériques ayant des propriétés chimiques différentes. C'est à cause de cela qu'on a désigné cet acide sous les noms d'*acide stannique* et d'*acide métastannique.*

L'acide stannique est un produit qu'on obtient en décomposant le bichlorure d'étain par l'eau, par le carbonate de chaux, de soude ou par un stannate de soude : il se fait un précipité blanc d'acide stannique insoluble dans l'eau. L'acide métastannique se prépare en traitant l'étain par l'acide azotique étendu : il se fait une poudre blanche qui est de l'acide métastannique.

Ces deux produits peuvent être considérés comme du bioxyde d'étain hydraté.

1191. **Propriétés des acides stannique et métastannique.** — L'acide stannique est soluble dans les acides, tandis que l'acide métastannique ne l'est pas. Ces deux acides se combinent avec les bases. Pendant longtemps on a cru que l'acide métastannique avait pour formule SnO^2 ; mais l'analyse a démontré que la formule de cet acide est $5SnO^2+10HO$ ou $Sn^5O^{10}+10HO$. Chauffé vers 100°, il perd 5 équivalents d'eau. Avec les bases, l'acide métastannique forme des sels dont la formule générale est $MO,Sn^5O^{10}+4HO$. Les stannates, au contraire, sont représentés par la formule MO,SnO^2 ; M étant un métal.

1192. **Usages des acides stannique et métastannique.** — L'acide métastannique est plus employé que l'acide stannique, parce qu'il est plus stable. Fondu avec le borax ou le phosphate de soude, il forme l'émail blanc qui sert à la fabrication des cadrans de montre et de pendule et à rendre le verre opalin. Les potiers se servent, comme *potée d'étain* pour vernir la faïence, du bioxyde d'étain obtenu en calcinant de l'étain à l'air libre avec un peu de plomb.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN ET DU SOUFRE

L'étain forme avec le soufre un *protosulfure* et un *bisulfure d'étain.* Ces deux corps peuvent aussi s'unir entre eux et produire des combinaisons plus complexes.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN ($SnS = 75$)

1193. **Préparation.** — On chauffe dans un creuset de terre au rouge un équivalent de limaille d'étain avec 1 équivalent de soufre en poudre; on obtient un produit brun à lames cristallines très-larges.

On peut l'avoir aussi en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de protochlorure d'étain.

1194. **Usages.** — Le protosulfure d'étain est employé en médecine contre la vermine.

BISULFURE D'ÉTAIN ou OR MUSSIF ($SnS^2 = 91$)

1195. **Préparation.** — Dans les arts, on fait un amalgame d'étain composé de 12 parties d'étain avec 6 de mercure, puis on le pulvérise et on le mêle avec 7 parties de fleur de soufre et 6 de sel ammoniac. Le mélange est ensuite chauffé au bain de sable dans une cornue à long col. Par la chaleur, le sel ammoniac et le mercure se volatilisent, et il reste dans la cornue une combinaison d'étain et de soufre sous forme d'une masse dorée très-légère, composée de lamelles cristallines ayant la couleur jaune de laiton, tirant sur le bronze.

1196. **Usages.** — Le bisulfure d'étain est employé sous le nom d'*or mussif* pour bronzer les métaux, le plâtre, le bois; dans les cabinets de physique on s'en sert pour frotter les coussins des machines électriques.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN ET DU CHLORE

L'étain fait avec le chlore deux composés : le *protochlorure d'étain* $SnCl$ et le *bichlorure* $SnCl$.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN ($SnCl = 94,50$)

1197. **Préparation.** — Le protochlorure d'étain, qu'on appelle *sel d'étain,* s'obtient en traitant l'étain en grenailles par de l'acide chlorhydrique concentré. On remplit un vase en grès d'étain, et

on l'arrose peu à peu d'acide chlorhydrique, ensuite on chauffe le mélange. Pour le succès de l'opération, il faut que l'étain soit en excès par rapport à l'acide chlorhydrique. Il se fait un dégagement d'hydrogène qui répand une odeur de marée. Lorsque la dissolution est suffisamment saturée, on décante la liqueur et on la concentre à une température de 60° à 66°. La matière se prend en masse par le refroidissement.

1198. **Propriétés du protochlorure d'étain.** — Le protochlorure d'étain ou *sel d'étain* est blanc, il a l'aspect d'une masse cristalline composée d'aiguilles soyeuses ayant pour formule $SnCl,2HO$. Ce sel peut être dissous dans un peu d'eau sans s'altérer; mais si l'eau est en grand excès, il se décompose en une matière insoluble qui est de l'oxychlorure d'étain $SnCl+SnO$, et en un sel très-acide qui reste en dissolution. Lorsqu'on veut dissoudre un peu de sel d'étain, il faut avoir soin d'aciduler l'eau pour éviter la décomposition. Le sel d'étain est un agent réducteur très-énergique; il enlève rapidement l'oxygène à l'air et aux corps avec lesquels il est en contact, et se transforme en bichlorure d'étain et en acide stannique : par exemple, il fait passer un sel de sesquioxyde de fer à l'état de sel de protoxyde. C'est à cause de cela qu'on l'emploie comme *rongeur* dans l'impression.

1199. **Usages du protochlorure d'étain.** — En teinture, le sel d'étain sert comme *mordant* et comme *rongeur*. Par exemple, pour teindre du calicot en *bleu de France,* on fait entrer le sel d'étain dans le mordant. Depuis quelques années, on préfère le *stannate de soude* au sel d'étain.

Lorsqu'on veut faire un enlevage sur un tissu coloré en jaune par le sesquioxyde de fer, ou en violet par un sel de manganèse, on fait usage du sel d'étain. C'est ainsi qu'en impression on fait des dessins blancs sur des fonds colorés. Le sel d'étain entre aussi dans la préparation des *laques*. C'est avec lui qu'on prépare la composition d'étain. C'est un sel vénéneux, son contre-poison est le lait. En médecine, il sert quelquefois, à très-petite dose, comme vermifuge et comme purgatif violent. On l'a indiqué comme contre-poison du sublimé corrosif.

BICHLORURE D'ÉTAIN ($SnCl^2=130$)

1200. **Préparation.** — Le bichlorure d'étain, qu'on connaît sous le nom de *liqueur fumante de Libavius,* s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur de la grenaille d'étain chauffée au rouge; on recueille le produit dans un vase entouré

d'un mélange réfrigérant. On dispose l'expérience de la manière suivante : dans un ballon A (fig. 176) on prépare du chlore qu'on lave en B et que l'on dessèche en C, puis on le fait passer sur de

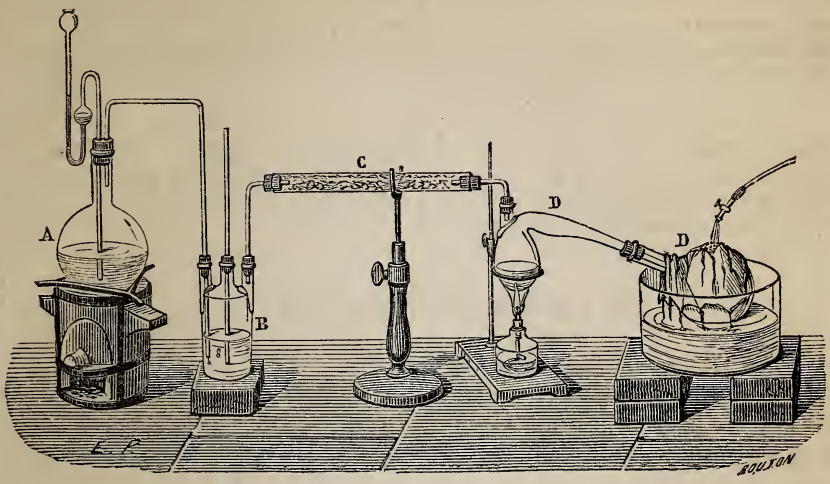

Fig. 176.

l'étain chauffé dans la cornue D, et on recueille le bichlorure d'étain dans le ballon D'.

1201. **Propriété du bichlorure d'étain.** — Le bichlorure d'étain est liquide à la température ordinaire ; il répand des fumées blanches qui sont des combinaisons d'eau et de bichlorure d'étain. Sa densité est 2,28. Il entre en ébullition à 120° ; on peut le distiller sans le décomposer. La densité de sa vapeur, selon M. Dumas, est 9,2. Le bichlorure d'étain est tellement avide d'eau qu'il fait entendre un bruit analogue au fer rouge lorsqu'on en verse une petite quantité dans de l'eau. Il décompose l'alcool en formant de l'éther et de l'oxychlorure d'étain. C'est un liquide qui désorganise beaucoup de matières organiques à cause de son affinité pour l'eau ; il en résulte un dépôt de charbon.

1202. **Usage du bichlorure d'étain.** — Le bichlorure d'étain ne sert jamais à l'état anhydre ; mais en dissolution dans l'eau, sous le nom de *composition d'étain,* il a de nombreuses applications dans la teinture et dans l'impression. Sans la composition d'étain on ne pourrait pas teindre en ponceau avec la cochenille ou faire convenablement les couleurs cerise, amarante, cramoisie, jaune d'or, sur laine. C'est avec elle qu'on rehausse l'éclat des couleurs rouges données par les bois, qu'on fait virer le campêche au violet. Dans les ateliers, on lui donne le nom de *physique* ou de *mordant d'étain,*

1203. **Composition d'étain.** — La composition d'étain varie beaucoup selon les industries et selon les industriels. Voici quelques-unes des formules les plus usitées.

1°

Étain, 10 kilogr.
Acide azotique, 25 kilogr.
Acide chlorhydrique, 5 kilogr.

2°

Étain, 10 kilogr.
Acide chlorhydrique, 20 kilogr.
Acide azotique à 66°, 20 kilogr.
Chlorhydrate d'ammoniaque, 25 kilogr.

3°

Étain, 10 kilogr.
Acide azotique à 24°, 80 kilogr.
Chlorhydrate d'ammoniaque, 10 kilogr.

4°

Sel d'étain, 10 kilogr.
Acide chlorhydrique, 16 kilogr.
Acide azotique à 66°, 8 kilogr.

STANNATE DE SOUDE

1204. **Préparation.** — On fait fondre de l'acide stannique naturel réduit en poudre avec de l'azotate de soude dans un vase de fonte, puis on dissout la matière et on concentre la liqueur après l'avoir filtrée. On a essayé d'autres procédés : on peut faire bouillir de la litharge avec une dissolution de soude; il se forme du plombate de soude qu'on fait fondre avec de l'étain; on produit du stannate de soude qui, dissous et évaporé, cristallise.

On peut traiter les rognures de fer-blanc par l'eau régale; on dissout l'étain avant d'attaquer le fer, puis on chauffe le produit avec de l'azotate de soude.

1205. **Usages du stannate de soude.** — Dans l'industrie des toiles peintes, on fait aujourd'hui une grande consommation de stannate de soude pour fixer les couleurs vapeurs. Ce sel, qui contient 1, 2 ou 3 équivalents d'eau, est très-soluble dans l'eau; par la chaleur, il se décompose à la manière de l'alun et retient la matière colorante.

CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN

Les sels d'étain sont de deux sortes : les *sels de protoxyde d'étain* et les *sels de bioxyde d'étain.* Les propriétés des différents sels d'étain se retrouvent surtout dans la dissolution du protochlorure et du bichlorure d'étain.

Le protochlorure d'étain donne avec la potasse un précipité blanc soluble dans un excès d'alcali. Avec l'ammoniaque on a également un précipité blanc, mais insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Les sels stanneux précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque ; les sels stanniques, au contraire, précipitent en jaune, et le précipité est soluble dans un excès de sulfhydrate.

Les sels d'or donnent avec les sels stanneux une coloration pourpre appelée *pourpre de Cassius*. Si la dissolution est concentrée, le précipité est brun. Les sels stanniques ne donnent pas de précipité avec les sels d'or ; la couleur est variable selon la pureté. Ce caractère permet de distinguer les sels stanneux des sels stanniques. Il existe un caractère commun aux deux genres de sels d'étain. Si, dans une dissolution d'un sel d'étain préalablement acidulée par de l'acide chlorhydrique, on plonge une lame de zinc, au bout d'un certain temps on obtient un dépôt d'étain cristallin sous forme spongieuse. Ce caractère permet de distinguer l'étain de l'antimoine ; car, quand on met une base de zinc dans une dissolution d'antimoine légèrement acidulée, on a un précipité noir d'antimoine.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN

1206. L'étain se rencontre dans la nature à l'état de sulfure et à l'état de bioxyde ; mais il est si rare sous la forme de sulfure qu'on ne l'exploite pas. C'est avec le bioxyde d'étain qu'on prépare l'étain. On le réduit par le charbon, l'oxygène se dégage à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et le métal reste ; il suffit de le fondre pour le purifier. Le bioxyde d'étain existe dans les terrains granitiques les plus anciens, sous la forme de filons. On en trouve beaucoup en Angleterre, en Saxe, en Bohême, dans l'Inde ; la France en renferme aussi. L'étain qui vient de l'Inde, connu sous le nom d'*étain Banca*, est regardé comme le meilleur. Les mines de Cornouailles, en Angleterre, et celles de l'Inde sont les plus renommées. Dans la pratique, on débarrasse d'abord l'oxyde de sa gangue par des lavages, puis on le transporte dans des petits fours à réverbère avec du charbon. On chauffe le mélange à une température peu élevée : l'étain coule dans un réservoir avec des scories qui surnagent. La fusion de l'étain se fait toujours à la température la plus basse pour éviter les alliages de fer et de cuivre qui peuvent se former et que l'on retrouve dans les scories. On coule l'étain dans des lingotières.

1207. **Essai d'un minerai d'étain.** — Le procédé le meilleur consiste à traiter le minerai en poudre par l'eau régale, qui permet de concentrer l'oxyde d'étain dans le résidu, et à se débarrasser

des pyrites de fer et de cuivre par le lessivage. On prend 5 grammes de minerai, on le traite par l'eau régale, on lave le résidu, on le dessèche et on le fait chauffer dans un vase de porcelaine pendant un quart d'heure, avec 1 gramme de charbon de sucre obtenu par la calcination du sucre à vase clos. L'oxyde d'étain se réduit, et on a l'étain à l'état métallique. On traite cette matière par de l'eau régale, l'étain se dissout, et, dans cette dissolution, on met une lame de zinc qui précipite l'étain sous forme de couche; on lave cet étain, puis on le fond avec un peu d'acide stéarique ou un morceau de bougie afin d'empêcher que l'étain ne s'oxyde à l'air. Lorsque le métal a été fondu, on le retrouve en culot au fond du vase, on le nettoie et on le pèse. Ce procédé, dû à M. Péligot, est suffisant dans la pratique; mais comme procédé d'analyse exacte, il donnerait lieu, comme il le dit, à une perte, à cause du traitement par l'eau régale, qui serait d'autant plus grande que le minerai serait plus pauvre.

ANTIMOINE (Sb = 129)

1208. **Historique.** — L'antimoine est un métal qui est connu depuis longtemps ; il a été découvert et étudié au quinzième siècle. D'abord on le fit entrer dans la plupart des médicaments; il est encore employé sous la forme d'émétique et de kermès. On le rencontre dans le commerce à l'état de sulfure sous le nom d'*antimoine cru.* Les $\frac{9}{10}$ de ce sulfure sont convertis en antimoine métallique, appelé par les alchimistes *régule,* parce qu'il a la propriété de se combiner avec l'or, qui est le roi des métaux, d'où son nom de *petit roi.*

1209. **Propriétés.** — L'antimoine a une couleur blanche qui rappelle celle de l'argent; il est cristallin. Sous forme de pain, tel qu'il se trouve dans le commerce, il est rayonné et a l'apparence de feuilles de fougères. Mais ainsi cristallisé, il n'est pas pur, il contient du fer, du plomb, de l'arsenic et du soufre. Lorsqu'il a été purifié, il a des facettes plus fines ne présentant plus ces arborescences. Ce caractère est un signe de pureté. A cause de son état cristallin, l'antimoine est très-cassant; il se réduit facilement en poudre. Il a pour densité 6,8, et fond à 430°; à une température plus élevée, il se volatilise sensiblement. C'est un métal peu oxydable, jouant le rôle d'acide plutôt que de base, lorsqu'il est en combinaison avec l'oxygène. On ne peut le distiller que dans un courant d'hydrogène ou d'azote, parce qu'il s'oxyde avec dégagement de lumière à une température élevée. Si l'on fait

fondre de l'antimoine dans un creuset, et si l'on projette le métal fondu d'une certaine hauteur, il se divise en petits globules donnant lieu à des fumées blanches, épaisses et très-délétères.

1210. **Usages de l'antimoine.** — L'antimoine n'est employé qu'à l'état d'alliage; il entre dans la formation des caractères d'imprimerie, qui sont composés le plus souvent de 3 parties de plomb et de 1 d'antimoine. Le plomb seul serait trop mou, l'antimoine trop cassant pour résister à l'effort de la presse. On le fait servir à la composition des théières anglaises, qui sont faites avec un alliage d'antimoine et d'étain. C'est avec ce même alliage qu'on fabrique en Angleterre les vases qui servent à mesurer les liquides; il remplace avec avantage l'alliage de plomb et d'étain dont on fait usage en France pour faire les mesures ordinaires; il n'est pas insalubre comme ce dernier alliage. En médecine on l'employait autrefois comme purgatif.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE

L'antimoine forme avec l'oxygène le *protoxyde d'antimoine* appelé *sesquioxyde d'antimoine* Sb^2O^3 et l'*acide antimonique* Sb^2O^5. Le corps que l'on désigne sous le nom d'*acide antimonieux* paraît être le résultat de la combinaison du protoxyde d'antimoine et de l'acide antimonique.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE ($Sb^2O^3 = 282$)

1211. **Préparation.** — On chauffe dans un creuset recouvert d'un second creuset renversé, au fond duquel on a pratiqué un trou, de l'antimoine réduit en poudre. Il s'établit dans l'intérieur des deux creusets un courant d'air qui oxyde le métal. Après l'expérience, on trouve sur les parois du creuset supérieur de longues aiguilles de protoxyde d'antimoine appelées *fleurs argentines d'antimoine*. L'oxyde d'antimoine ainsi obtenu contient presque toujours des traces de fer, de plomb, d'arsenic et de soufre, qui sont nuisibles pour les préparations pharmaceutiques.

Ordinairement on purifie d'abord l'antimoine en le faisant fondre dans un creuset avec 10 pour cent d'azotate de potasse; les corps qui accompagnent l'antimoine s'oxydent, l'arsenic passe à l'état d'arséniate de potasse; il suffit de couler le métal pour qu'il soit sensiblement débarrassé du fer, de l'arsenic, du cuivre et du plomb.

M. Wœhler a proposé un procédé plus sûr, qui consiste à chauffer au rouge, dans un creuset, un mélange de 1 partie d'antimoine, 1 de nitre et ½ de carbonate de soude sec. Il se forme de l'arséniate et de l'antimoniate de potasse. On traite le produit par l'eau bouillante, qui dissout l'arséniate de potasse ; on lave le précipité et on le calcine avec la moitié de son poids de tartre brut. Le tartre fournit le charbon nécessaire à la réduction de l'antimoine. On obtient un culot d'antimoine qu'on plonge dans l'eau froide, parce qu'il renferme toujours des traces d'un alliage d'antimoine et de potassium, lequel décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène. Il suffit de fondre ensuite le métal seul pour l'avoir pur.

1212. **Propriétés du protoxyde d'antimoine.** — Le protoxyde d'antimoine est blanc, insoluble dans l'eau ; il a un éclat perlé et cristallise sous deux formes incompatibles. Ses cristaux sont tantôt octaédriques et tantôt prismatiques. Il est isomorphe avec le protoxyde d'étain et l'acide arsenieux. Cet oxyde est plus volatil que l'antimoine ; mais il est indécomposable par la chaleur. Le protoxyde d'antimoine fait en général, avec les acides, des sels insolubles. En contact avec l'eau, tous les sels de protoxyde d'antimoine se décomposent en donnant naissance à des sous-sels ; mais l'acide tartrique empêche cette décomposition d'avoir lieu. On met cette propriété à profit quand on veut doser un métal, en maintenant l'antimoine en dissolution dans la liqueur.

1213. **Usages du protoxyde d'antimoine.** — Le protoxyde d'antimoine sert à la préparation de l'émétique. On l'avait essayé à la place du blanc de céruse dans la peinture, parce qu'il ne change pas au contact de l'hydrogène sulfuré ; mais il n'est pas assez abondant. En médecine, on l'utilise quelquefois comme émétique sudorifique ; on l'a conseillé dans la coqueluche. C'est un poison.

ACIDE ANTIMONIQUE (Sb^2O^5)

1214. **Préparation.** — On traite l'antimoine en poudre par l'eau régale contenant un excès d'acide azotique ; il se forme une poudre blanche insoluble qui est de l'acide antimonique hydraté. Chauffé à une température peu élevée, cet acide se change en acide antimonique anhydre.

On peut l'obtenir hydraté en décomposant le perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 par une grande quantité d'eau.

1215. **Propriétés de l'acide antimonique.** — L'acide anti-

monique hydraté a des propriétés différentes selon son mode de préparation. Obtenu en traitant l'antimoine par l'acide azotique, il est monohydraté ; on lui donne le nom d'*acide antimonique;* il ne sature que 1 équivalent de base; préparé en décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau, il sature 2 équivalents de base ; il porte le nom d'*acide méta-antimonique.*

1216. **Usages de l'acide antimonique.** — Calciné à l'air, l'acide antimonique entre dans la verrerie pour produire la couleur jaune. L'acide méta-antimonique combiné avec la potasse sert quelquefois comme réactif de la soude.

ANTIMONIATE NEUTRE DE POTASSE

($KO,Sb^2O^5 = 345,14$)

1217. **Préparation.** — Dans un creuset de terre chauffé au rouge on calcine un mélange de 1 partie d'antimoine métallique et de 4 parties d'azotate de potasse. Après une combustion vive, on a de l'antimoniate de potasse. On mêle le produit avec de l'eau; l'azotite de potasse formé et l'azotate en excès se dissolvent; on obtient un résidu blanc. On filtre la liqueur, et l'on fait bouillir avec de l'eau la matière insoluble pendant plusieurs heures. L'antimoniate de potasse anhydre, qui est insoluble, se transforme en antimoniate de potasse hydraté soluble. On obtient un résidu blanc insoluble, qui est du *biantimoniate de potasse.*

1218. **Usages de l'antimoniate de potasse.** — Ce sel est assez employé lorsqu'on veut reconnaître la soude, parce qu'il forme avec elle de l'antimoniate de soude très-peu soluble.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE

L'antimoine, comme nous l'avons dit, pourrait être classé parmi les corps non métalliques à côté de l'azote, du phosphore, de l'arsenic. Par ses affinités pour les corps simples, par l'isomorphisme de ses sels, il ressemble beaucoup à l'arsenic. Comme lui, il brûle dans le chlore en produisant du protochlorure ou du bichlorure d'antimoine selon les proportions; comme lui aussi il se combine avec l'hydrogène en donnant naissance à de l'*antimoniure d'hydrogène* ou de l'*hydrogène antimonié* correspondant à l'hydrogène arsenié et à l'hydrogène phosphoré; cependant sa formule n'est pas encore déterminée.

Dans les laboratoires, on prépare l'hydrogène antimonié de la manière suivante : dans un flacon à deux tubulures B, ressemblant à l'appareil de Marsh (fig. 177), on introduit en petits fragments un alliage formé de 1 de zinc et de 2 d'antimoine, puis on verse dessus, par le tube A, de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique.

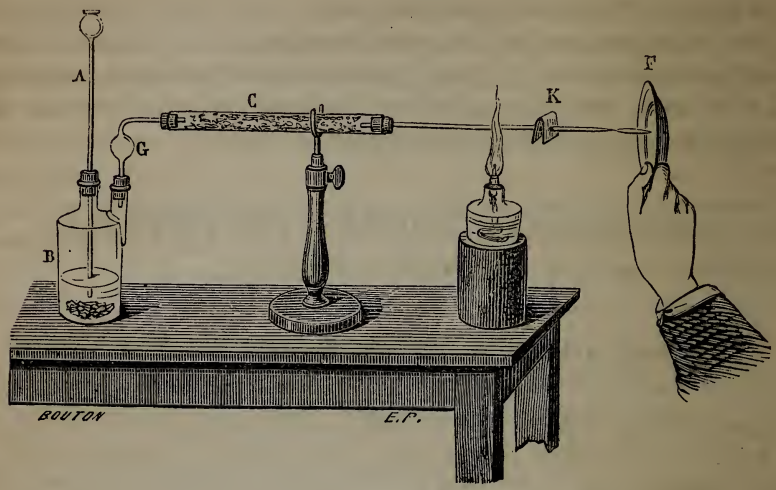

Fig. 177.

Il se forme du sulfate de zinc et il se dégage de l'hydrogène antimonié, mêlé d'un excès d'hydrogène, par le tube GC,KF. En C on place du chlorure de calcium pour dessécher le gaz. On pourraît se contenter de mettre dans le flacon de l'eau avec de la limaille de zinc, et de verser par le tube A de l'acide sulfurique et un peu d'une dissolution d'un sel d'antimoine. Lorsque le gaz est sorti en assez grande abondance pour ne plus avoir à craindre d'explosion, on l'enflamme en F à sa sortie. L'hydrogène brûle alors avec une flamme jaunâtre. On place sur la flamme une soucoupe de porcelaine, à l'instant il se produit un dépôt métallique d'antimoine identique à celui qu'on obtient avec l'arsenic. Les taches sont également miroitantes. Si l'on chauffait en K le tube avec une lampe à alcool, on donnerait naissance, en avant du tube, à un anneau miroitant d'antimoine métallique semblable à celui que produit l'arsenic. Cette ressemblance dans les propriétés doit être prise en considération lorsqu'il s'agit de constater un empoisonnement par l'arsenic.

1219. **Distinction de l'antimoine et de l'arsenic.** — Il est nécessaire de savoir distinguer l'antimoine de l'arsenic, parce que, dans un empoisonnement par l'arsenic, on commence toujours

par faire prendre un peu d'émétique, qui peut donner lieu à une cause d'erreur. On distingue les taches dues à l'antimoine de celles produites par l'arsenic de la manière suivante : lorsque l'anneau est formé dans le tube, on le chauffe; si la matière se déplace, si elle va se condenser à une certaine distance et si, après avoir coupé le tube de verre pour laisser arriver l'air sur la matière, on voit se former une matière blanche qui se condense à une petite distance de la partie chauffée, si en outre de l'hypochlorite de soude ou de chaux versé sur la tache la fait disparaître, on peut dire que la matière est de l'arsenic. Au contraire, lorsqu'on chauffe le tube contenant l'antimoine, si l'on constate que la matière ne se déplace pas, et si, en chauffant le tube et en y laissant rentrer de l'air, il se fait de l'oxyde d'antimoine fixe qui, mis en contact avec l'hypochlorite de soude, ne se dissout pas, on est certain que l'on a affaire à de l'antimoine.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE ET DU SOUFRE

L'antimoine forme avec le soufre le *protosulfure d'antimoine* Sb^2S^3 et le *persulfure d'antimoine* Sb^2S^5, qu'on appelle aussi *acide sulfo-antimonique.*

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE ($Sb^2S^3 = 306$)

1220. **Historique.** — Le protosulfure d'antimoine est le seul minerai d'antimoine exploitable. On le trouve dans les terrains anciens, en Saxe, mêlé à une gangue quartzeuse sous forme de prismes tétraédriques. Il est d'un gris foncé jouissant de l'éclat métallique. Pour le purifier, on le fond à une température peu élevée; il se présente alors sous forme de cristaux aiguillés, il est friable. Sa densité est 4,2. Par une douce chaleur il s'oxyde.

Quand on grille le sulfure d'antimoine on peut obtenir, selon la température, des produits différents, utilisés en médecine sous les noms de *verre d'antimoine,* de *foie d'antimoine* ou de *crocus.* Par exemple, le verre d'antimoine est un mélange de sulfure d'antimoine et d'oxyde; il renferme 1 partie de sulfure et 8 parties d'oxyde d'antimoine. Ce corps, qui est d'un jaune rougeâtre, sert à colorer le verre en jaune. Le crocus contient 8 parties d'oxyde et 2 de sulfure; il est d'un rouge jaunâtre. Le foie d'antimoine est d'un brun foncé et opaque; il renferme à peu près 4 parties de

sulfure pour 8 d'oxyde. Ces différents sulfures sont employés à la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire.

1221. **Préparation.** — Le sulfure d'antimoine peut être obtenu artificiellement en traitant une dissolution de chlorure d'antimoine par de l'acide sulfhydrique; on obtient un précipité jaune-orangé de sulfure d'antimoine hydraté. Ce sulfure est soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par un polysulfure, le sulfure d'antimoine se dissout. Cette propriété permet de le distinguer du sulfure de cadmium, qui ne s'y dissout pas.

1222. **Usages.** — Le sulfure naturel sert à la préparation de l'hydrogène sulfuré et à l'extraction du métal.

KERMÈS

1223. **Préparation.** — Le kermès se prépare par voie sèche ou par voie humide. Pour l'obtenir par voie sèche, on fait fondre un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 parties de carbonate de soude sec; on pulvérise ensuite la matière et on la traite par 80 fois son poids d'eau bouillante; on fait bouillir le mélange pendant trois quarts d'heure, et on filtre le liquide. La liqueur, incolore, laisse déposer par le refroidissement un précipité de couleur puce qui est le kermès. On a soin de filtrer la liqueur à la lumière diffuse, parce que la teinte du kermès serait modifiée.

Pour l'avoir par la voie humide, on réduit en poudre 1 partie de sulfure d'antimoine, et on le fait bouillir avec 20 à 25 parties de carbonate de soude sec; ce mélange étant dissous dans 200 fois son poids d'eau. Par le refroidissement, le kermès se dépose. L'eau mère sert ensuite à la préparation du *soufre doré d'antimoine*. Pour cela, on verse dedans de l'acide chlorhydrique, il se fait un précipité jaune-orangé.

On doit conserver le kermès dans des flacons en verre noir ou dans des flacons revêtus de papier et à l'abri de l'air.

1224. **Usages du kermès.** — Le kermès est employé comme émétique et dans la médecine vétérinaire.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE ET DU CHLORE

On connaît deux combinaisons de l'antimoine avec le chlore : le *protochlorure d'antimoine* Sb^2Cl^3 et le *perchlorure* Sb^2Cl^5.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE ($Sb^2Cl^3 = 364,50$)

1225. **Historique.** — Le protochlorure d'antimoine est solide, mais il a l'aspect gras rappelant celui d'une matière grasse; c'est à cause de cela qu'on l'appelle *beurre d'antimoine.* Il fond à une température peu élevée.

1226. **Préparation.** — On chauffe dans une cornue A (fig. 178) un mélange de 1 partie d'antimoine en poudre et de 2 parties de

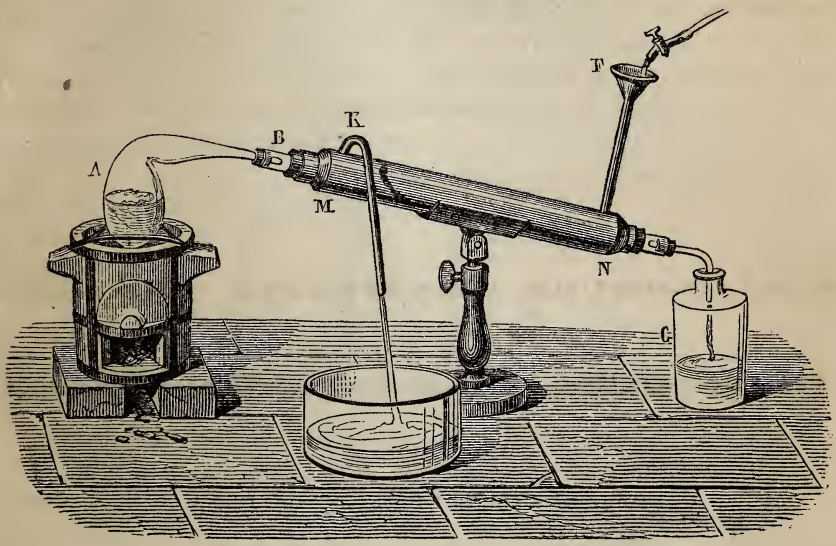

Fig. 178.

sublimé corrosif; le protochlorure d'antimoine qui se forme distille dans le récipient C. On l'obtient aussi en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique; il suffit de distiller le produit pour l'avoir pur.

1227. **Propriétés du protochlorure d'antimoine.** — Le protochlorure d'antimoine est d'un blanc grisâtre; il cristallise en tétraèdres réguliers. Vers 360°, il se volatilise. C'est un sel déliquescent. Pour le dissoudre, il faut employer de l'eau acidulée, parce que l'eau pure en excès le précipite à l'état d'oxychlorure d'antimoine insoluble. C'est ce précipité que les alchimistes désignaient autrefois sous le nom de *poudre d'Algaroth*, du nom de l'inventeur. Ordinairement, lorsqu'on veut dissoudre du protochlorure d'antimoine dans de l'eau, on y ajoute un excès d'acide tartrique qui

empêche le précipité de se former. Quand on met du protochlorure d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique, on forme un chlorhydrate de chlorure d'antimoine qu'on appelait autrefois *beurre d'antimoine liquide*. Le chlorure d'antimoine est caustique ; c'est à cause de cela qu'on l'emploie pour cautériser les plaies ou les blessures faites par des chiens enragés.

1228. **Usages.** — Le protochlorure d'antimoine était autrefois employé, sous le nom de *poudre d'Algaroth*, comme vomitif. On en fait usage comme caustique, lorsqu'il s'agit de cautériser les plaies causées par les morsures de serpents ou de vipères. En dissolution dans l'acide chlorhydrique, on l'utilise pour bronzer les métaux, les canons de fusil, afin d'empêcher une oxydation ultérieure. En Angleterre, on en fait usage pour mordancer les toiles peintes : on le dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque, puis on en charge le tissu. On l'emploie aussi avec les teintures de campêche et d'autres bois colorants. C'est avec le beurre d'antimoine qu'on nettoie le cuivre jaune.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE ($Sb^2Cl^5 = 435,5$)

1229. **Préparation.** — On prépare le perchlorure d'antimoine

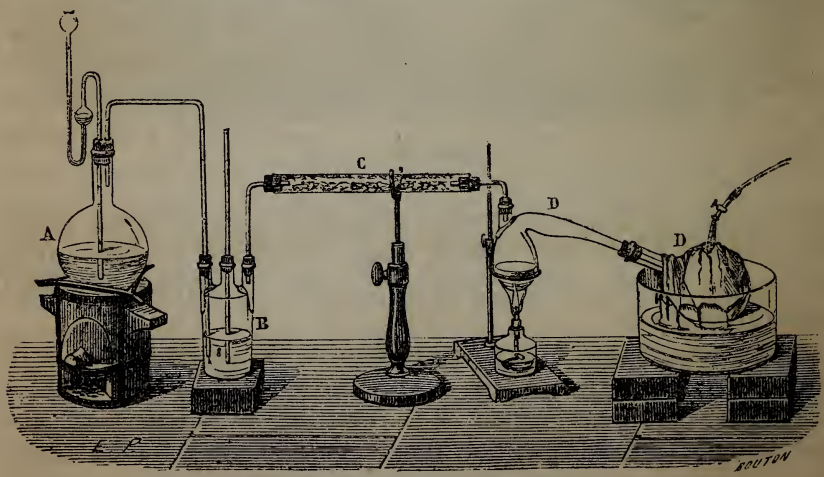

Fig. 179.

en faisant passer un courant de chlore préparé dans un ballon A (fig. 179), lavé dans un flacon B et desséché en C, sur de l'anti-

moine métallique chauffé dans une cornue D. Le perchlorure d'antimoine distille dans un ballon D'.

1230. **Propriétés.** — Le perchlorure d'antimoine est liquide à la température ordinaire ; il est incolore. On le distille, après sa préparation, pour chasser le chlore en excès qui le colore en jaune. Les premiers produits de la distillation doivent être rejetés. Le perchlorure d'antimoine répand des fumées blanches à l'air ; en contact avec un peu d'eau, il s'hydrate ; un excès d'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide antimonique.

1231. **Usages du perchlorure d'antimoine.** — Le perchlorure d'antimoine n'a d'usage que dans les laboratoires, lorsqu'on a besoin de chlore immédiatement.

CARACTÈRES DES SELS D'ANTIMOINE

Les sels d'antimoine ont une réaction acide. Ils sont décomposés par l'eau ; mais la présence d'un acide, et surtout d'un acide organique comme l'acide tartrique, empêche la décomposition.

La potasse, la soude, donnent avec les sels d'antimoine un précipité blanc soluble dans un excès d'alcali. L'ammoniaque donne également un précipité, mais insoluble dans un excès de réactif.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité jaune caractéristique. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne le même précipité ; mais celui-ci se dissout dans un excès de sulfhydrate. Une lame de fer, de zinc ou d'étain plongée dans une dissolution d'antimoine, le précipite sous forme d'une poudre noire.

MÉTALLURGIE DE L'ANTIMOINE

1232. On extrait l'antimoine du sulfure qui se trouve en abondance dans les terrains granitiques. Ainsi, en France, on le rencontre dans les départements de l'Ardèche, du Gard, de la Lozère.

L'extraction de l'antimoine présente deux phases : il faut d'abord préparer le sulfure à l'état de pureté, puis oxyder l'antimoine et le réduire par le charbon.

Pour débarrasser le sulfure d'antimoine de sa gangue, qui se compose de quartz, de sulfure de fer, d'arseniure de fer, etc., on chauffe le minerai dans des cylindres de terre dont le fond est percé. Le sulfure fondu se rend à l'aide de cette ouverture dans

des pots de terre qui servent à le recueillir; la gangue reste dans le cylindre. On grille ensuite ce sulfure fondu dans des fours à réverbère, à une température peu élevée; le sulfure se convertit en une matière blanche qui est de l'oxyde. Cela fait, on mêle l'oxyde d'antimoine avec 10 à 15 pour cent de charbon de bois préalablement humecté de carbonate de potasse ou de soude. On calcine le mélange dans un creuset. Après l'opération, on obtient un culot d'antimoine revêtu d'une certaine quantité de scories.

La potasse ou la soude dont on humecte le charbon est nécessaire pour enlever les dernières portions du soufre. Pour purifier l'antimoine obtenu, on le fond avec de l'oxyde d'antimoine; le soufre qui est resté s'oxyde et passe dans la scorie, qu'on désigne sous le nom de *crocus*. L'antimoine est coulé ensuite sous forme de calotte sphérique.

CUIVRE (Cu = 31,75)

1233. **Historique.** — Le cuivre est un métal connu de toute antiquité. Dès les premiers temps il est question du bronze, qui est un alliage de cuivre et d'étain. On s'est servi du cuivre bien longtemps avant d'employer le fer. C'est le seul métal qui, avec l'or, soit coloré; sa couleur est d'un rouge foncé. Quand on réfléchit pendant quelque temps la lumière solaire sur une lame de cuivre polie, elle paraît d'un rouge cramoisi. Le cuivre jaune, qui est un alliage de cuivre et de zinc, ne remonte pas loin de notre époque; il en est de même du maillechort, qui est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel. Le cuivre proprement dit est le cuivre des casseroles et des ustensiles de cuisine.

Dans la nature on trouve le cuivre à l'état de pyrite ou de sulfure, à l'état de carbonate et à l'état natif. Le cuivre natif existe dans les mines de Cornouailles, en Angleterre, dans l'Oural et au Canada, où il est très-abondant. On a découvert dans ce pays des masses de cuivre qui pèsent jusqu'à 10 kilogrammes. Mais c'est à l'état de sulfure que le cuivre existe le plus souvent. L'Angleterre compte plus de 200 mines de cuivre. Le cuivre natif est le plus avantageux, il donne le meilleur cuivre; c'est à cause de cela que les cuivres d'Amérique sont si recherchés, ils sont plus purs. Le cuivre ordinaire, qui est extrait des pyrites, contient des traces de fer, de soufre, d'argent et même d'autres métaux qui le rendent cassant; toutefois l'argent n'est pas nuisible. Les minéralogistes désignent sous le nom de *malachite* et d'*azurite* un sous-carbonate de cuivre qu'on trouve quelquefois dans la nature.

Le premier minéral est vert et l'autre plus rare est d'un beau bleu.

1234. **Propriétés physiques du cuivre.** — Le cuivre est ductile et malléable, mais il l'est moins que l'argent et l'or. Il est tenace, mais moins que le fer. Lorsqu'on regarde une feuille de cuivre très-mince à la lumière, elle paraît d'un bleu teinté de jaune; mais si on la considère sur une assiette, la lame paraît rouge, parce que l'excès de lumière affaiblit la couleur. La densité du cuivre est 8,92. Ce métal fond vers 1200° environ; on peut le couler dans une lingotière. Son point de fusion est un peu plus élevé que celui de l'argent et de l'or. Pour avoir du cuivre pur, il faut le précipiter de ses dissolutions par le fer ou par l'action de la pile. On a essayé de recouvrir le cuivre d'une couche de fer pour faire des parures de deuil : par exemple, on faisait des parures en cuivre jaune par l'estampage, puis on suspendait ces pièces au pôle négatif d'une pile et on les plongeait dans une dissolution d'un mélange de protochlorure de fer et de chlorhydrate d'ammoniaque. On les recouvrait ensuite d'une couche de vernis. Par ce procédé, on conserve toutes les finesses de l'estampage.

1235. **Cuivrage du fer et du zinc.** — Dans l'industrie, on procède au cuivrage du fer et du zinc très-rapidement de la manière suivante : on décape le métal dans une dissolution contenant $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique, puis on le plonge dans une dissolution au même degré de sulfate de cuivre. C'est par ce procédé qu'on fabrique les ressorts cuivrés en fil de fer qui servent pour sommiers élastiques. Lorsqu'on veut rendre le cuivre adhérent sur zinc, au lieu de sulfate de cuivre on prend une liqueur contenant, par exemple, pour 25 litres d'eau, 500 grammes de sulfite de soude, autant de cyanure de potassium, 100 grammes de carbonate de soude, 175 grammes d'acétate de cuivre et 350 grammes d'ammoniaque. On a soin de décaper le zinc à chaud dans un mélange d'acide sulfurique, d'acide azotique et de sel marin, avant de le plonger dans la liqueur. C'est par ce procédé qu'on cuivre des objets délicats en zinc.

1236. **Propriétés chimiques du cuivre.** — Le cuivre ne s'oxyde ni dans l'oxygène sec, ni dans l'oxygène humide, il ne s'oxyde pas plus dans l'air sec que dans l'air humide. L'oxydation du cuivre dans l'air humide est due à la présence de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Pour le démontrer, il suffit de placer dans un ballon de verre de la limaille de cuivre et de l'arroser avec un peu d'ammoniaque; au bout de quelques instants, si l'on agite le mélange, le cuivre s'oxyde, il change de couleur, la température s'élève, il se forme du nitrite de cuivre ammoniacal.

Exposé à l'air humide, le cuivre se recouvre d'une couche verdâtre vulgairement appelé *vert-de-gris,* mais qui est du sous-carbonate de cuivre, le vert-de-gris véritable étant un sous-acétate de cuivre. Il est facile de voir comment cette transformation a lieu; il suffit d'examiner la plupart des becs de gaz, qui sont noircis au contact de la flamme et qui se recouvrent d'une couche verdâtre de sous-carbonate de cuivre.

1237. **Action des acides.** — Les acides faibles ont peu d'action sur le cuivre à l'abri de l'air; mais dès que le contact de l'air a lieu, le cuivre s'oxyde : par exemple, lorsqu'on fait bouillir du cuivre dans de l'acide acétique concentré, le cuivre n'est pas altéré; au contraire, si l'on arrose du cuivre avec du vinaigre ou de l'acide acétique, le cuivre est oxydé. Ce qui cause l'altération du cuivre, c'est la présence de l'air et de l'acide carbonique simultanément. Les cuisinières savent parfaitement que quand le vinaigre est aéré, le cuivre s'oxyde. On fait bien cuire des aliments avec du vinaigre dans un vase de cuivre sans lui faire subir d'altération, pourvu qu'on ne laisse pas refroidir le vase; tant que l'air n'agit pas sous l'influence d'un acide, il n'y a pas d'inconvénient. A cause de cela, il est dangereux de conserver des corps gras dans des vases de cuivre : en effet, sous l'action de l'air et de l'acide gras, le cuivre tend à s'oxyder. L'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide sulfurique même étendus, attaquent le cuivre sous l'influence de l'air et forment avec lui des sels.

On a exagéré l'action vénéneuse des sels de cuivre pris en quantité minime. En effet, on rencontre du cuivre à l'état de combinaison presque partout. Quand on brûle des végétaux, du blé, de la viande, on trouve des traces de cuivre; l'eau de mer en contient. Il y a des aliments qui en renferment toujours, comme les confitures. Il existe même des fruits verts, par exemple les cornichons, qu'on conserve dans des vases de cuivre ou que l'on fait tremper dans un sel de cuivre pour leur communiquer la couleur verte. Mais ces pratiques sont dangereuses. C'est pour éviter les accidents qu'on étame toujours le cuivre.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE

Le cuivre forme avec l'oxygène deux oxydes bien connus : le *sous-oxyde de cuivre,* qu'on appelle encore *protoxyde de cuivre* Cu^2O, de couleur rouge, et le *bioxyde de cuivre* CuO, de couleur noire.

Ces deux oxydes sont des protoxydes de cuivre selon M. Sainte-Claire Deville, parce qu'il n'y a pas de raison suffisante pour pouvoir comparer l'oxyde rouge de cuivre au protoxyde de manganèse, et l'oxyde noir au bioxyde.

PROTOXYDE DE CUIVRE ($Cu^2O = 71,50$)

1238. **Préparation.** — Le protoxyde de cuivre existe dans la nature en petite quantité, sous forme de masse rouge irrégulière et sous forme d'octaèdres réguliers. Les minéralogistes l'appellent *oxydule de cuivre.*

On le prépare en désoxydant le bioxyde de cuivre partiellement. Pour cela, on fait bouillir une dissolution d'acétate de cuivre dans un ballon de verre avec du sucre ; celui-ci s'empare de la moitié de l'oxygène de l'oxyde ; au bout d'un certain temps, on a un précipité rouge de protoxyde de cuivre.

Par voie sèche, on l'obtient en calcinant dans un creuset un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, 28 de carbonate de soude et 25 de limaille de cuivre. On dissout la matière dans l'eau, et l'oxyde de cuivre se précipite.

On pourrait le préparer avec la *liqueur de Felhing,* qui sert à doser le sucre à l'état de glucose. Cette liqueur, qui est un composé de sulfate de cuivre, d'acide tartrique et de potasse en excès, chauffée avec du sucre de raisin ou du glucose, donne un dépôt de protoxyde de cuivre rouge.

1239. **Propriétés du protoxyde de cuivre.** — Le protoxyde de cuivre se dissout dans l'ammoniaque sans se colorer ; mais dès que le contact de l'air a lieu, la dissolution se colore en bleu. L'intensité de la couleur dépend de l'oxygène absorbé.

1240. **Usages du protoxyde de cuivre.** — Le protoxyde de cuivre est employé particulièrement dans la fabrication des verres, pour les colorer en rouge.

BIOXYDE DE CUIVRE ($CuO = 39,75$)

1241. **Préparation.** — Dans la nature, on trouve en petite quantité le bioxyde de cuivre, que les minéralogistes appellent *cuivre oxydé noir.* Dans les laboratoires, on le prépare en calcinant de la tournure de cuivre dans un creuset. Pour le succès de l'opération, on procède ainsi : dans un creuset ou dans un petit

pot à fleurs percé à la partie inférieure, on introduit de la tournure de cuivre, puis on ferme le creuset à l'aide d'une toile métallique; on le place ensuite dans un fourneau après l'avoir renversé. Cela fait, on chauffe le creuset pendant plusieurs heures par le pourtour : l'air qui circule dans l'intérieur oxyde le cuivre. L'opération terminée, on retire le cuivre oxydé, on le broie dans un mortier et on le tamise. La partie métallique qui n'a pas été attaquée est de nouveau calcinée. Pour les analyses organiques, on fait usage d'un oxyde grossièrement trituré. Autrefois on préférait un oxyde très-fin qu'on obtenait en calcinant du nitrate de cuivre; mais cet oxyde avait l'inconvénient d'être très-avide d'eau. A peine froid, il absorbait la vapeur d'eau contenue dans l'air par un effet de porosité.

Pour les besoins de la peinture et des papiers peints, on prépare le bioxyde de cuivre de la manière suivante : dans une dissolution de sulfate de cuivre on ajoute de l'ammoniaque, de manière à la colorer en bleu; puis on verse de la potasse en excès dans la liqueur; il se fait un précipité bleu-clair de bioxyde de cuivre qui ressemble à la cendre bleue. Souvent on remplace la potasse par la chaux, pour avoir une teinte verdâtre.

1242. **Propriétés du bioxyde de cuivre.** — Le bioxyde de cuivre a des propriétés alcalines plus prononcées que le protoxyde. Il forme un hydrate de cuivre soluble dans l'ammoniaque, d'un bleu pourpre appelé *bleu céleste.*

1243. **Usages du bioxyde de cuivre.** — Le bioxyde de cuivre anhydre sert comme matière comburante dans l'analyse des matières organiques. A l'état de poudre bleue et verte, il entre dans la peinture et dans la fabrication des papiers peints.

On se sert aussi du bioxyde de cuivre pour colorer en vert les fondants et le verre. Le protoxyde et le bioxyde de cuivre sont vénéneux et à peu près inusités dans la médecine.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE SOUFRE

Quand on chauffe dans un ballon 8 parties de tournure de cuivre avec 3 de fleur de soufre, le cuivre devient incandescent; il se forme du sulfure de cuivre noir Cu^2S correspondant au protoxyde de cuivre Cu^2O. On connaît un protosulfure de cuivre Cu^2S et un bisulfure CuS analogues au protoxyde et au bioxyde de cuivre.

Dans la nature, on trouve des combinaisons en proportions très-variées de sulfure de cuivre Cu^2S et de sulfure de fer Fe^2S^3.

On donne à ces minéraux les noms de *pyrite cuivreuse, cuivre pyriteux, cuivre panaché,* selon leurs caractères minéralogiques. Ces minéraux sont les plus communs et servent à l'extraction du cuivre.

1244. **Analyse d'une pyrite cuivreuse.** — Pour savoir si une pyrite contient du cuivre, on en chauffe un poids donné sur un morceau de charbon incandescent; l'odeur de l'acide sulfureux qui se dégage indique d'abord la présence du soufre. Si l'on grille suffisamment la pyrite, on produit du sesquioxyde de fer et du sulfate de cuivre, en supposant qu'il y ait du cuivre. Le grillage doit se faire à une température peu élevée; on jette ensuite le produit dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique pour achever de former le sulfate de cuivre; on filtre la liqueur, qui sera colorée en bleu s'il y a du cuivre.

Quand la pyrite est beaucoup moins riche en cuivre, on met la liqueur dans deux verres, et on ajoute dans l'un de l'ammoniaque qui se colore en bleu céleste s'il y a du cuivre. La comparaison des nuances données par les deux verres permet de dire s'il y a du cuivre.

Pour savoir la quantité de cuivre, on verse de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur primitive; il se forme un sulfure de cuivre insoluble, qui, calciné et pesé, fait connaître la quantité de cuivre contenue dans la pyrite.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE CHLORE

On connaît deux chlorures de cuivre : le *protochlorure de cuivre* Cu^2Cl et le *bichlorure* $CuCl$.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE ($Cu^2Cl = 99$)

1245. **Préparation.** — On prépare le protochlorure de cuivre de plusieurs manières : on peut faire bouillir une dissolution de bichlorure de cuivre avec du cuivre métallique, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique; le cuivre se dissout et donne une dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir de la limaille de cuivre en excès dans de l'acide chlorhydrique. Cet acide seul n'attaquerait pas le cuivre; mais à l'air et avec le concours de la chaleur, il donne naissance au protochlorure de cuivre. Si le protochlorure

est entièrement formé, il produit un précipité blanc lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur.

1246. **Propriétés.** — Le protochlorure de cuivre présente des caractères tout à fait différents de ceux des autres sels de cuivre. En effet, les sels de cuivre sont colorés, le protochlorure est incolore, presque insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque. A l'air, le protochlorure de cuivre se change en oxychlorure. Pour le conserver, il faut l'introduire dans un flacon avec une lame de cuivre, boucher le flacon et le renverser sur l'eau. Dissous dans l'ammoniaque, il reste incolore, tandis que les sels de cuivre se colorent en bleu au contact de ce réactif. Mais à l'air, la dissolution se colore en bleu ; une trace d'air suffit.

1247. **Usages du protochlorure de cuivre.** — Le protochlorure de cuivre ammoniacal peut servir à reconnaître la présence de l'oxygène : une bulle de ce gaz, en effet, le colore en bleu. La dissolution de protochlorure de cuivre est employée pour absorber l'oxyde de carbone, l'acétylène. Par suite, on peut doser l'oxyde de carbone dans un mélange de gaz. Si l'on voulait connaître la proportion d'acétylène contenu dans le gaz de l'éclairage, il suffirait de faire arriver ce dernier dans une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal; on obtiendrait de l'acétylure de cuivre solide, qui, chauffé ensuite, rendrait l'acétylène. Le protochlorure de cuivre est un réducteur des sels d'or et d'argent.

Dans l'impression, le protochlorure de cuivre peut quelquefois se produire quand on combine un sel de cuivre avec un sel d'étain, et donner lieu à des réductions métalliques.

BICHLORURE DE CUIVRE ($CuCl = 67,25$)

1248. **Préparation.** — Le bichlorure de cuivre s'obtient ordirement en faisant dissoudre le bioxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique; on fait bouillir le liquide pour chasser l'excès d'acide; on a ainsi une liqueur verte qui, refroidie, donne des cristaux aiguillés de bichlorure de cuivre ayant pour formule $CuCl+2Ho$.

1249. **Propriétés.** — Le bichlorure de cuivre est très-soluble dans l'eau ; concentrée, la dissolution est verte; étendue, elle est bleue, probablement parce que l'eau produit une décomposition. Le bichlorure de cuivre est soluble dans l'alcool. Ce chlorure se

combine avec d'autres chlorures et forme des sels doubles cristallisables.

1250. **Usages du bichlorure de cuivre.** — Le bichlorure de cuivre en dissolution dans l'alcool brûle avec une flamme verte qu'on utilise quelquefois dans les théâtres et dans les feux d'artifice. On pourrait s'en servir comme encre sympathique. Le chlorure de cuivre ammoniacal a été conseillé dans l'épilepsie.

AZOTATE DE BIOXYDE DE CUIVRE
($CuO,AzO^5,4HO = 129,75$)

1251. **Préparation.** — On fait dissoudre de la tournure de cuivre dans de l'acide azotique étendu, des vapeurs rutilantes se dégagent, on obtient une dissolution bleue qui, évaporée, donne des cristaux d'azotate de bioxyde de cuivre.

1252. **Propriétés.** — Ce sel est bleu, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par la chaleur, il se transforme d'abord en un azotate tribasique de couleur verte, puis en bioxyde de cuivre.

1253. **Usages de l'azotate de cuivre.** — L'azotate de cuivre pourrait servir comme oxydant; on l'emploie quelquefois pour préparer le bioxyde de cuivre qui sert dans l'analyse chimique.

SULFATE DE BIOXYTE DE CUIVRE
($CuO,SO^3,5HO = 124,75$)

1254. **Historique.** — Parmi les sels de cuivre, le plus important est le sulfate de cuivre, appelé *vitriol bleu, couperose bleue,* à cause de sa couleur.

1255. **Préparation.** — Le sulfate de bioxyde de cuivre ou le sulfate de cuivre du commerce provient aujourd'hui presque en totalité de l'affinage des métaux précieux. Lorsqu'on veut retirer l'argent contenu dans les vieilles monnaies ou dans les vases d'argent, on fait dissoudre à chaud le métal dans de l'acide sulfurique, on obtient alors du sulfate d'argent et du sulfate de cuivre en dissolution; on plonge ensuite dans le liquide des lames de cuivre, qui précipitent l'argent sous forme métallique. La liqueur, filtrée et évaporée dans des cristallisoires en plomb, donne, au de bout quinze jours environ, des cristaux de sulfate de cuivre. Quoique l'on n'ajoute pas de fer, il y a toujours 5 à 6 pour cent de sulfate de fer provenant en partie des vases de

fonte dans lesquels se fait la dissolution, et des lames de cuivre qui en contiennent naturellement. La séparation du sulfate de cuivre et du sulfate de fer est d'autant plus difficile que ces deux sels sont isomorphes.

Autrefois on préparait le sulfate de cuivre en saupoudrant des lames de cuivre provenant du doublage des vaisseaux et en les chauffant à une température élevée : il se formait du sulfure de cuivre, qui, à l'air, se transformait en sulfate ; il suffisait de lessiver les lames et de faire cristalliser le sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau.

1256. **Propriétés du sulfate de cuivre.** — Le sulfate de cuivre se présente sous forme de cristaux bleus appartenant au sixième système. Dissous dans l'eau, il la colore en bleu. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Sa densité est 2,19. Exposé à l'air, le sulfate de cuivre s'effleurit, c'est-à-dire perd de l'eau de cristallisation ; il devient opaque et verdâtre. Soumis à une chaleur de 100°, il perd les $\frac{4}{5}$ de son eau de cristallisation, et à une température plus élevée il devient anhydre, il est presque blanc. Dans cet état, il est très-avide d'eau ; si on en met dans de l'eau, il développe une grande chaleur et le sel devient vert-bleu. Porté à une très-haute température, il se décompose en oxygène, en acide sulfureux et en bioxyde de cuivre qui reste comme résidu. Le sulfate de cuivre pur est bleu, souvent il a une couleur verdâtre due au sulfate de fer qu'il contient et qui est nuisible dans la plupart des opérations. Le sulfate de cuivre est isomorphe avec le sulfate de fer, de cobalt, de nickel, de zinc. Dans cet isomorphisme il existe une particularité singulière. Les différents sulfates avec lesquels il est isomorphe contiennent plus d'eau de cristallisation que le sulfate de cuivre. C'est ainsi que le sulfate de fer contient 7 équivalents d'eau, tandis que le sulfate de cuivre, représenté par la formule CuO,SO^3+5HO, n'en contient que 5. Mais lorsque ces différents sels cristallisent avec le sulfate de cuivre, si ce dernier est en excès, il donne sa loi d'hydratation aux autres sels ; si, au contraire, l'un des autres sulfates prédomine, le sulfate de cuivre suit leur loi d'hydratation.

1257. **Séparation du sulfate de cuivre et du sulfate de fer.** — On falsifie quelquefois le sulfate de cuivre en le mélangeant avec du sulfate de fer. Pour reconnaître si le sulfate de cuivre contient du sulfate de fer, il suffit d'en dissoudre dans de l'eau et d'y ajouter de l'ammoniaque en excès, qui dissout tout le sulfate de cuivre et qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde. Au bout d'une demi-heure, le dépôt est complet ; on filtre la liqueur.

Lorsqu'on veut du sulfate de cuivre pur, on transforme l'oxyde

de fer en sesquioxyde de la manière suivante : on fait bouillir la dissolution de sulfate de cuivre avec un agent oxydant tel que du bioxyde de cuivre. Le fer se dépose sous forme de sesquioxyde de fer, et le sulfate de cuivre reste en dissolution. Souvent on se contente de mettre des lames de fer dans la dissolution de sulfate de cuivre pour précipiter le cuivre à l'état métallique. L'industrie métallurgique tire un grand parti de cette dernière réaction. Dans l'intérieur des mines de cuivre il existe toujours des eaux contenant du sulfate de cuivre en dissolution ; on y plonge des lames de fer et on en retire du cuivre pur auquel on donne le nom de *cuivre de cémentation.*

1258. **Usages du sulfate de cuivre.** — Le sulfate de cuivre est employé dans la teinture en noir, dans la fabrication de l'encre, dans la galvanoplastie; on en fait une assez grande consommation pour le chaulage des grains. C'est avec lui qu'on fait le *sel de Salzbourg,* qui est un mélange de sulfate de cuivre et de fer en usage dans la teinture en noir. Le sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau est utilisé pour imprégner les bois, les traverses de chemins de fer, les poteaux télégraphiques ; à l'aide de ce sel on les empêche de pourrir. Avec le sulfate de cuivre on fabrique des couleurs vertes et bleues : ainsi on fait le *vert de Scheele,* qui est un arsénite de cuivre, les *cendres vertes,* le *vert de Schweinfurth,* le *vert mitis.* Depuis un certain nombre d'années, on rend les toiles qui servent à recouvrir les voitures imperméables à l'eau à l'aide d'une dissolution de sulfate de cuivre. A cet effet, on trempe les toiles dans de l'eau de savon, puis dans de l'eau contenant ce sel.

En médecine, le sulfate de cuivre est employé comme astringent pour cautériser les maux d'yeux, pour détruire les aphthes, les chancres, etc.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CUIVRE AVEC L'ACIDE ACÉTIQUE

On connaît plusieurs acétates de cuivre, parmi lesquels nous remarquerons l'*acétate de cuivre neutre* ou *verdet*, et l'*acétate bibasique* ou *vert-de-gris.*

ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE
$(CuO,C^4H^3O^3 + HO = 99,75)$

1259. **Préparation.** — Dans les arts on le prépare en dissol-

vant de l'acétate bibasique dans de l'acide acétique; on évapore la liqueur et on obtient de beaux cristaux verts. Lorsque la cristallisation a lieu à une basse température, les cristaux sont bleus.

Dans les laboratoires, on traite le sulfate de cuivre par de l'acétate neutre de plomb : une décomposition a lieu, il se fait du sulfate de plomb insoluble et de l'acétate neutre de cuivre soluble que l'on fait évaporer et cristalliser.

1260. **Propriétés.** — L'acétate neutre de cuivre s'effleurit à l'air, il cristallise en prismes rhomboïdaux. Distillé, il donne de l'acide acétique appelé *vinaigre radical.* Quand on fait bouillir une dissolution de verdet avec du sucre, une réduction a lieu, de l'acide carbonique se dégage et on a pour résidu de l'oxyde rouge de cuivre.

1261. **Usages de l'acétate neutre de cuivre.** — Le verdet est employé dans le lavis des plans et dans la préparation du vinaigre radical.

ACÉTATE BIBASIQUE ou VERT-DE-GRIS

$(CuO)^2,C^4H^3O^3,6HO = 184,50)$

1262. **Préparation.** — Dans le midi de la France, on met dans des pots de terre des plaques de cuivre avec du marc de raisin; on entoure ces vases de couches de marc de raisin et on les abandonne à eux-mêmes. Au bout de deux ou trois semaines, on retire les plaques de cuivre et on les mouille de temps en temps avec du vinaigre; elles se recouvrent d'une couche bleu-verdâtre qu'on enlève par un raclage. On continue cette opération jusqu'à ce que les lames soient entièrement usées.

1263. **Propriétés.** — Le vert-de-gris est insoluble dans l'eau; on ne doit pas le confondre avec le verdet, qui est soluble, ni avec les dépôts verdâtres qui se forment sur les objets de cuivre exposés à l'air ou à l'action des corps gras.

1264. **Usages de l'acétate bibasique de cuivre.** — Le vert-de-gris est employé en teinture, dans la préparation du *vert de Scheele* et du *vert de Schweinfurth* ou *vert de Vienne.* En médecine, il entre dans l'onguent ægyptiac, l'emplâtre divin, etc. Ces deux composés sont des poisons employés seulement à l'extérieur.

CARBONATES DE CUIVRE

1265. **Préparation.** — Quand on verse une dissolution de

carbonate de potasse ou de soude dans du sulfate de cuivre, on obtient un précipité gélatineux bleu-clair, qui devient vert. Ce précipité est du carbonate de cuivre représenté par la formule $2CuO,CO^2+HO$.

Ce sel est utilisé en peinture sous le nom de *vert minéral.*

Dans la nature on trouve un carbonate de cuivre appelé *malachite,* qu'on emploie comme minerai de cuivre quand il n'est pas susceptible d'être taillé pour en faire des objets d'ornement. La malachite se trouve en masse compacte principalement en Sibérie.

On rencontre également un carbonate de cuivre plus rare, comme le carbonate de cuivre de Chessy, près de Lyon. Ce carbonate, représenté par la formule $2CuO,2CO^2+CuO,HO$ ou $3CuO,2CO^2+HO$, est remarquable par sa belle couleur bleue. On le connaît sous le nom de *bleu de montagne, azur de cuivre, pierre d'Arménie.* Pulvérisé, il porte le nom de *cendres bleues naturelles.* En Angleterre, on le fabrique artificiellement pour la peinture et la coloration des papiers peints, par un procédé tenu secret.

ARSÉNITE DE CUIVRE ($(CuO)^2,AsO^3=178,50$)

1266. **Préparation.** — Sous le nom de *vert de Scheele* on prépare pour la peinture à l'huile l'arsénite de cuivre en dissolvant, par exemple, 3 kilogrammes de carbonate de potasse ou de soude avec 1 kilogramme d'acide arsenieux dans 14 litres d'eau et en mêlant cette liqueur avec une dissolution bouillante formée par 3 kilogrammes de sulfate de cuivre et 40 litres d'eau. On agite le mélange pendant la précipitation du sel. La nuance est modifiée par les proportions des substances.

1267. **Usages de l'arsénite de cuivre.** — L'arsénite de cuivre s'altère à l'air et surtout dans les endroits humides ; c'est pourquoi on lui préfère aujourd'hui le vert de Schweinfurth, qui est formé par la combinaison de l'acide arsenieux avec l'acétate de cuivre. Ce vert magnifique sert dans l'impression des papiers peints et dans la peinture; mais il est très-vénéneux. A cause des dangers, les verts de cuivre sont remplacés souvent par le *vert anglais,* qui est moins beau, mais qui ne donne pas lieu aux mêmes accidents. Ce dernier est un composé de sulfate de baryte, de chromate de plomb et de bleu de Prusse.

AMMONIURE DE CUIVRE

1268. **Préparation.** — On prépare l'ammoniure de cuivre ou

l'oxyde de cuivre ammoniacal en faisant dissoudre dans de l'ammoniaque de l'oxyde de cuivre provenant de la précipitation du sulfate ou de l'acétate de cuivre par une base.

1269. **Usages.** — L'ammoniure de cuivre, d'une belle couleur bleue, a la propriété de dissoudre la cellulose, c'est-à-dire le papier, les tissus de coton, de lin, de chanvre; c'est pourquoi on ne peut par filtrer ce liquide sur un filtre en papier. On l'emploie dans l'analyse des tissus pour séparer la laine du coton.

LIQUEUR DE FEHLING

1270. **Préparation.** — On prépare le réactif appelé *liqueur de Fehling,* du nom de l'inventeur, de la manière suivante : on fait dissoudre dans 160 grammes d'eau 40 grammes de sulfate de cuivre pur, on ajoute à la dissolution 130 grammes de soude caustique; d'un autre côté, dans 600 grammes d'eau on met 160 grammes de tartrate neutre de potasse et on mêle les deux liquides en ajoutant de l'eau de manière à faire du tout 1 litre de liqueur.

1271. **Usages de la liqueur de Fehling.** — La liqueur de Fehling sert à reconnaître la présence du sucre de lait ou de la lactine, du glucose, et à doser le sucre proprement dit. Pour expérimenter, on prend une dissolution contenant par hypothèse du sucre de lait ou du sucre de glucose, on y ajoute un peu de réactif et on chauffe le mélange dans un tube de verre à la lampe à alcool : une réduction a lieu; le tartrate double de bioxyde de cuivre et de potasse constitue la liqueur qui se décompose; le bioxyde de cuivre se change en protoxyde de cuivre rouge insoluble, modifiant la couleur du liquide. Ce précipité est caractéristique.

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE

Les sels de cuivre peuvent exister à l'état de sels de protoxyde ou de bioxyde de cuivre; mais on peut toujours ramener les sels de protoxyde à l'état de bioxyde en y ajoutant un peu d'acide azotique.

Les sels de bioxyde de cuivre sont, en général, bleus ou verts. Ces sels sont toujours acides, même lorsqu'ils sont chimiquement neutres.

En contact avec la potasse, ils forment un précipité bleu insoluble dans un excès. L'acide tartrique empêcherait le précipité d'avoir lieu.

L'ammoniaque produit un précipité verdâtre soluble dans un excès d'ammoniaque. La liqueur devient alors d'un beau bleu. Ce réactif est très-sensible.

Le prussiate jaune de potasse précipite en rouge brun les sels de cuivre. C'est un réactif plus sensible encore que l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir dans les sels de cuivre, insoluble dans un excès.

Une lame de zinc ou de fer, plongée dans un sel de cuivre en dissolution, se recouvre immédiatement d'une couche de cuivre rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux. Les contre-poisons sont l'eau sucrée et l'eau contenant de la limaille de fer.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE

1272. **Historique.** — Les minerais de cuivre les plus exploités sont le cuivre natif et la pyrite cuivreuse, formée de cuivre et de fer, dont la formule est Cu^2S,Fe^2S^3. Le traitement varie selon la nature du minerai.

1° *Cuivre natif.* Le cuivre natif se trouve le plus souvent, en petits grains, mélangé au quartz ; on le fond, pour l'épurer, dans des fours à réverbère, puis on l'affine et on le raffine.

Voici comment s'effectue l'opération : le minerai, mêlé avec des scories qui sont des silicates provenant d'opérations précédentes, est introduit dans un four à réverbère semblable au four à soude, et étendu sur la sole. La porte du four étant fermée pour empêcher l'action de l'air, le minerai fond et les scories, plus légères, surnagent ; on les enlève à l'aide d'un ringard. On fait subir ensuite au cuivre une purification sans le déplacer. Pour cela, on fait arriver dessus de l'air non brûlé en ouvrant la porte du four : le cuivre, qui contient du soufre, s'affine ; il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme des scories riches en cuivre, formées de silicates basiques de cuivre qu'on enlève. Après ce premier affinage, on raffine le cuivre dans le même four pour lui enlever l'excès d'oxygène qu'on a introduit en formant du protoxyde de cuivre. Pour cela, on jette à la surface du métal en fusion quelques pelletées de charbon de bois, et on ferme la porte du four pour ne plus laisser arriver d'air non brûlé ; le charbon réduit l'oxyde de cuivre. On brasse alors le cuivre métallique à l'aide d'une longue perche en bois vert, qui se carbonise et laisse dégager de la vapeur d'eau en quantité suffisante pour effectuer le brassage. De cette manière on a du cuivre pur. Cette opération

est très-délicate, parce que s'il reste de l'oxyde de cuivre ou si le charbon est en excès, le cuivre devient cassant. On coule ensuite le cuivre dans des moules de sable. A mesure que l'affinage se fait, les scories deviennent plus riches en cuivre. Ce sont ces dernières que l'on emploie pour faire le premier affinage.

2° *Sulfure de cuivre.* Le traitement des sulfures de cuivre, qui sont les minerais les plus importants, est plus compliqué. L'opération consiste non à extraire immédiatement le cuivre du minerai, mais à rendre ce dernier de plus en plus riche en cuivre. Pour éliminer le soufre et le fer, on s'appuie sur ce fait que le cuivre a moins d'affinité pour l'oxygène que le fer, mais qu'il en a plus que lui pour le soufre; de sorte que, par le grillage, on obtient du sulfure de cuivre plus pur et du silicate de fer plus fusible. On se fonde aussi sur cette réaction que lorsqu'on fait réagir un sulfure de cuivre sur un oxyde à une température élevée, on obtient du cuivre et de l'acide sulfureux :

$$Cu^2S+2CuO=4Cu+SO^2.$$

Pour exploiter les sulfures de cuivre, on commence par les griller dans des fours à réverbère, puis on les fond dans des fours de plus petite dimension, avec des scories d'opérations précédentes. On obtient ainsi une *matte* contenant presque tout le cuivre et une scorie renfermant la plus grande partie du fer à l'état de sulfure. La matte est coulée, regrillée, puis fondue de nouveau. Enfin, par un dernier grillage, la matte abandonne le reste de son acide sulfureux et donne un *cuivre noir* renfermant environ 95 pour cent de cuivre.

On soumet ce cuivre à un raffinage qui consiste à le fondre avec des scories et un peu de charbon au milieu d'un courant d'air. On coule enfin le cuivre sous forme de lingot.

Il y a des minerais qui exigent jusqu'à quinze grillages.

1273. **Procédé pour reconnaître le cuivre dans un aliment.** — Si l'on a affaire à un produit insoluble qui se présente sous la forme solide, comme une substance alimentaire, on dessèche la matière organique dans un creuset fermé; après un certain temps, on obtient un résidu charbonneux dans lequel se trouve le cuivre métallique ; on délaye la matière dans un mortier avec un peu d'eau et on sépare le charbon qui surnage. S'il y a du cuivre, on aperçoit de petits grains de couleur rouge. Quand on ne remarque rien, on traite le résidu par l'acide azotique; on obtient alors une dissolution facile à examiner par les réactifs ordinaires des sels de cuivre. C'est de cette manière qu'on découvre le cuivre dans le pain. Il est arrivé que l'on a introduit

un peu de sulfate de cuivre dans des farines de mauvaise qualité, afin d'avoir une pâte qui se lie mieux par le travail et qui fermente plus régulièrement. Un pain fait avec cette pâte peut être vénéneux. Il est facile de reconnaître le sel de cuivre en versant sur la mie une dissolution de prussiate jaune de potasse, qui produit une coloration rouge-rose s'il y a du cuivre. On peut aussi détruire la matière organique, comme il a été dit plus haut, et employer ensuite les réactifs des sels de cuivre. On ne doit pas toujours conclure qu'il a été introduit du cuivre dans une substance parce-qu'on en trouve des traces : le cuivre paraît exister partout, il faut en constater une quantité notable pour être certain que l'on a voulu en introduire dans un aliment quelconque.

PLOMB (Pb = 104)

1274. **Historique.** — Le plomb était connu de toute antiquité. Autrefois on lui donnait le nom de *Saturne*. C'est, après le cuivre et le fer, le métal le plus employé. On le trouve à l'état de sulfure toujours associé à de l'argent; c'est ce qui lui donne de la valeur.

1275. **Propriétés physiques du plomb.** — Le plomb est caractérisé comme métal par sa mollesse, il se ploie sans se rompre. C'est à cause de cette propriété qu'on l'emploie pour conduire le gaz de l'éclairage à des distances considérables. Un tube de plomb prend les formes les plus bizarres; il résiste à de fortes pressions.

Le plomb est très-fusible, il fond vers 310° environ. On peut le laminer parfaitement. Ce métal diffère des autres métaux par cette malléabilité; car, tandis que ces derniers s'écrouissent, le plomb conserve sa mollesse, il ne s'écrouit pas. Il raye le papier comme le charbon. Quand on écrase un lingot de plomb, non-seulement sa densité n'augmente pas, mais elle paraît diminuer. Le plomb est ductile, on peut en faire des fils; mais sa ténacité est très-faible, il casse sous le moindre poids. Les jardiniers s'en servent pour attacher les plantes délicates. Un fil de plomb d'un millimètre d'épaisseur se rompt sous le poids de 2 kilogrammes, tandis qu'un fil d'acier de même diamètre ne se brise que sous le poids de 100 kilogrammes. La densité du plomb est 11,44. Le plomb est volatil ; on le constate au chalumeau à gaz, à la flamme il donne une couleur d'un *bleu violacé très-foncé*. On peut le souder à lui-même facilement, soit à l'aide de la soudure ordinaire, soit à l'aide de la soudure autogène.

1276. **Propriétés chimiques du plomb.** — Le plomb se

ternit promptement à l'air, il se recouvre d'une couche superficielle d'oxyde de plomb. Maintenu en fusion au contact de l'air, il s'oxyde très-rapidement. Quand on fait entrer du gaz oxygène dans du plomb en fusion, il répand des fumées jaunes formées par l'oxyde de plomb. Dans l'air sec dépouillé d'hydrogène sulfuré, le plomb se conserve parfaitement; mais sous l'influence de l'air humide, de l'acide carbonique ou des acides les plus faibles, il se recouvre d'une couche blanche d'oxyde hydraté ou de carbonate de plomb. Lorsque le plomb a été altéré à la surface, il se conserve par la couche de sous-oxyde qui s'est formée ; mais si, au lieu de sous-oxyde, il s'est produit du carbonate de plomb, une désagrégation a lieu. On constate l'existence du carbonate en versant sur la poudre un peu d'acide, un dégagement d'acide carbonique a lieu avec effervescence.

1277. **Action de l'eau.** — Le plomb se conserve dans l'eau distillée, mais il s'altère dans l'eau aérée. On fait l'expérience en plongeant une lame de plomb dans un flacon plein d'eau; au bout de quelques jours, on constate la présence du plomb par l'hydrogène sulfuré, qui colore l'eau en noir si le métal est dissous. Lorsqu'on met de la grenaille de plomb dans de l'eau distillée et dans de l'eau de Seine, comparativement, on remarque que le plomb n'est presque pas altéré dans de l'eau de Seine. On serait tenté d'en conclure qu'il n'y a pas de danger à faire circuler de l'eau dans des tuyaux de plomb ; cependant il existe toujours de graves inconvénients, parce que l'acide le plus faible, en dissolution dans l'eau, peut dissoudre du plomb. Les ouvriers qui manient journellement le plomb s'imprègnent de ce métal à cause de la sueur, qui est une matière acide; le plomb finit par se dissoudre, pénètre dans l'économie animale ; il engendre des coliques de plomb et plus tard des maladies épileptiques en agissant sur le système nerveux.

1278. **Action des acides chlorhydrique, sulfurique et azotique.** — Le plomb n'est que très-faiblement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant ; mais s'il y a du chlore dans l'acide, le plomb est altéré rapidement. L'acide sulfurique n'attaque pas non plus sensiblement le plomb; c'est même à cause de cette raison qu'on se sert de chambres de plomb pour préparer l'acide sulfurique. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE

Il existe trois oxydes de plomb bien définis : le *sous-oxyde de*

plomb Pb^2O, le *protoxyde de plomb* PbO, et le *bioxyde de plomb* PbO^2, appelé *acide plombique.* Le sous-oxyde de plomb, qui se forme à la surface du plomb exposé à l'air, est sans importance. Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux et former des oxydes intermédiaires appelés *miniums,* représentés par la formule Pb^2O^3.

PROTOXYDE DE PLOMB (PbO=112)

1279. **Historique.** — Le protoxyde de plomb est appelé *massicot* ou *litharge,* selon son état. Le massicot est du protoxyde de plomb qui n'a pas éprouvé la fusion ; la litharge, au contraire, est de l'oxyde de plomb qui a été fondu. Le nom de *litharge,* qui signifie *pierre d'argent,* a été donné à l'oxyde de plomb fondu, parce qu'il provient de la coupellation de l'argent.

1280. **Préparation.** — On chauffe du plomb à l'air soit dans un creuset, soit, comme dans l'industrie, dans des fours portés à la température de 500° à 600°. Le plomb se recouvre à la surface d'une matière grise ou jaunâtre qu'on enlève pour mettre de nouveau le métal à nu. Quand l'oxydation se fait à la température du rouge vif, on a de la litharge qui se présente sous la forme d'écailles cristallisées tantôt jaunes et tantôt rouges. La litharge doit être fabriquée très-rapidement, parce que le creuset ou le four dans lequel on la prépare se trouverait percé. Après le refroidissement, on broie l'oxyde ; le plomb qui n'a pas été attaqué s'aplatit sans s'oxyder ; on jette alors le mélange dans un baquet plein d'eau, l'oxyde de plomb reste en suspension, et à la partie inférieure se dépose un mélange de plomb et d'oxyde grossier ; on tamise ensuite le produit desséché.

1281. **Propriétés du protoxyde de plomb.** — La litharge est plus ou moins rouge selon qu'elle a été refroidie plus ou moins lentement. Sa valeur dépend de la couleur. Lorsqu'on fond de la litharge au contact d'un excès d'oxygène, elle en absorbe à une température élevée, et elle l'abandonne, comme l'argent, en se solidifiant ; elle *roche,* comme on dit. Souvent il y a des explosions dans la préparation de la litharge, lorsque des morceaux contiennent un excès d'oxygène. La litharge se dissout dans les acides ; c'est à cause de cela qu'elle attaque les creusets : aussi on regarde un creuset comme d'autant meilleur qu'il peut conserver plus longtemps de l'oxyde de plomb sans être percé. L'oxyde de plomb est une base très-énergique ; mais avec la potasse, la soude, la chaux, il joue le rôle d'acide. On s'est servi

longtemps du plombite de chaux, malgré ses inconvénients, pour teindre en noir les cheveux, parce que ces derniers contiennent du soufre qui décompose le plombite de chaux et forme du sulfure de plomb noir. Avec le sucre, l'oxyde de plomb forme le sucrate de plomb soluble.

1282. **Usages du protoxyde de plomb.** — Le massicot ou la litharge servent principalement dans la préparation des miniums, dans la fabrication du cristal, dans la composition de quelques emplâtres pharmaceutiques. On en fait encore usage pour rendre les huiles siccatives. La litharge et le sel ammoniac fondus ensemble constituent le *jaune minéral* appelé *jaune de Cassel, jaune de pain, jaune de Vérone.*

BIOXYDE DE PLOMB ou ACIDE PLOMBIQUE ($PbO^2 = 120$)

1283. **Historique.** — Le bioxyde de plomb porte le nom d'*acide plombique* à cause du rôle qu'il joue, et d'*oxyde puce* à cause de sa couleur.

1284. **Préparation.** — On prépare l'acide plombique en chauffant dans un matras ou une capsule de porcelaine un mélange de minium et d'acide azotique étendu; il se forme une dissolution d'azotate de plomb et un précipité d'acide plombique. On filtre la liqueur et on dessèche le précipité.

1285. **Propriétés de l'acide plombique.** — L'acide plombique abandonne facilement de l'oxygène; il se comporte comme un oxyde singulier : par exemple, de l'acide plombique en contact avec de l'acide chlorhydrique donne de l'eau et du chlorure de plomb. C'est un oxydant énergique, cependant on lui préfère le bioxyde de manganèse dans la préparation du chlore, parce que le chlorure de plomb n'est pas soluble comme le chlorure de manganèse. Mêlé avec du soufre, l'oxyde puce forme une poudre qui détone par le frottement.

1286. **Usages du bioxyde de plomb.** — Le bioxyde de plomb est employé comme oxydant dans certaines analyses. On l'a utilisé dans la fabrication des allumettes, en remplaçant le chlorate de potasse par le bioxyde de plomb, qui ne produit pas de projections comme lui. C'est un dessiccatif utilisé en peinture principalement.

MINIUMS ($Pb^2O^3 = 232$)

1287. **Historique.** — On appelle *miniums* des combinaisons à

proportions définies de protoxyde de plomb et d'acide plombique.

1288. **Préparation.** — On obtient le minium en oxydant le massicot ou la litharge. On prend de la litharge pulvérisée et lavée, on la chauffe à une température ménagée, de 350° environ, dans des caisses de tôle très-peu épaisses. Pendant douze heures environ, ces caisses sont maintenues à la même température; on agite le mélange pour faire arriver l'air, et on obtient une matière rouge dont la beauté dépend de la calcination. Pour avoir un beau minium, il faut calciner jusqu'à huit fois le produit, de là les noms de minium à un, à deux, à trois, à cinq feux, etc.

On obtient un minium d'une couleur rouge plus vive, qu'on appelle la *mine orange,* en décomposant la céruse par la chaleur. Cette matière, comme le minium, s'altère sous l'influence de la lumière : il se fait de l'oxyde puce.

1289. **Propriétés du minium.** — Le minium est un oxyde salin qui peut être regardé comme une combinaison de protoxyde et de bioxyde de plomb; car mis en contact avec un acide, il se dédouble en protoxyde et en bioxyde. Par exemple, lorsque sur du minium on verse de l'acide azotique, il se produit de l'azotate de plomb qui reste en dissolution, et de l'oxyde puce insoluble qui se dépose.

1290. **Impuretés des miniums.** — Le minium du commerce contient quelquefois de la brique pilée, du colcothar. On reconnaît cette fraude en faisant bouillir un poids donné de minium suspect dans de l'eau sucrée additionnée d'un peu d'acide azotique : si le minium est pur, il se dissout dans la liqueur; s'il est impur, on détermine par la pesée le poids du résidu.

En outre, le minium peut contenir les métaux étrangers qui existent dans le plomb, comme le fer, le manganèse, le cuivre, l'argent. C'est à cause de cela que dans les grandes fabriques de cristaux on préfère préparer le minium avec le plomb d'Espagne.

1291. **Usages du minium.** — Le minium est préféré à la litharge et à la céruse dans la fabrication des cristaux, parce qu'il est plus pur. On s'en sert pour vernir la poterie, pour colorer en rouge certains papiers de tenture, la cire à cacheter; mais c'est surtout dans la peinture en bâtiment qu'il est consommé. On le fait entrer dans différents mastics, parce qu'il sèche facilement.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE PLOMB AVEC L'ACIDE ACÉTIQUE

Parmi les combinaisons que forme l'oxyde de plomb avec l'acide acétique il faut remarquer l'*acétate neutre de plomb* $PbO,C^4H^3O^3+3HO$ et l'*acétate tribasique* $3PbO,C^4H^3O^3$.

ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB

1292. **Historique.** — L'acétate neutre de plomb porte dans les arts le nom de *sel de Saturne* ou *sucre de Saturne.*

1293. **Préparation.** — On prépare ce sel en faisant un mélange de massicot et de vinaigre ou d'acide acétique. On prend ordinairement pour cet usage le vinaigre de mauvaise qualité. A la température ordinaire, le massicot se dissout dans le vinaigre et forme de l'acétate neutre de plomb, si l'on a soin de laisser un excès d'acide. Pendant la réaction, il se dégage toujours un peu d'acide carbonique provenant de l'air absorbé par l'oxyde de plomb. La liqueur évaporée donne un dépôt cristallisé d'acétate neutre de plomb.

1294. **Propriétés de l'acétate neutre de plomb.** — L'acétate neutre de plomb cristallise en prismes droits à base rhombe; il s'effleurit à l'air. C'est un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1295. **Usages de l'acétate neutre de plomb.** — L'acétate neutre de plomb entre dans la préparation du blanc de céruse et dans celle de l'acétate d'alumine, qui est le mordant de rouge des indienneurs. On en fait beaucoup usage dans l'impression. En médecine, il sert dans les diarrhées et comme astringent siccatif. Dans les laboratoires, il est employé comme réactif de l'hydrogène sulfuré. Il rend plus combustible le papier, le bois, le linge.

ACÉTATE TRIBASIQUE DE PLOMB

1296. **Historique.** — L'acétate tribasique de plomb est connu sous les noms de *sous-acétate de plomb,* d'*extrait de Saturne,* d'*eau de Goulard.*

1297. **Préparation.** — On l'obtient en faisant chauffer une dissolution d'acétate neutre de plomb avec de la litharge. L'acétate neutre de plomb en dissout à peu près le tiers de son poids. Pour avoir l'acétate tribasique, on met une quantité d'oxyde de plomb égale à celle que l'acétate neutre renferme. On obtient un liquide qui, évaporé, cristallise en longues aiguilles soyeuses.

1298. **Usages du sous-acétate de plomb.** — Le sous-acétate de plomb est un réactif important pour constater la présence de la gomme dans une dissolution de sucre. La gomme précipite par le sous-acétate de plomb, tandis que le sucre ne précipite pas.

Ce sel précipite également les matières colorantes, le tannin et les matières albumineuses. Il entre dans la préparation de la céruse par le procédé qui a été mis en usage à Clichy pour la première fois. On imprègne quelquefois de ce sel du bois, du papier, du charbon, pour les rendre plus facilement inflammables. En médecine, on l'emploie comme siccatif et astringent dans les contusions, les entorses, les brûlures.

1299. **Pyrolignite de plomb.** — Dans le commerce, on désigne sous le nom de *pyrolignite de plomb* l'acétate tribasique préparé avec de l'acide acétique brut ou distillé provenant du bois, appelé *acide pyroligneux*. Ce sel peut remplacer le sel de Saturne dans presque tous ses usages, et principalement dans l'indiennerie, comme mordant de rouge.

SULFATE DE PLOMB ($PbO,SO^3=152$)

1300. **Préparation.** — Le sulfate de plomb est un résidu qu'on obtient dans les fabriques de toiles peintes, lorsqu'on prépare l'acétate d'alumine en traitant une dissolution d'alun ou de sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb. Il se forme de l'acétate d'alumine soluble et du sulfate de plomb insoluble; il suffit de filtrer la liqueur pour avoir le sulfate de plomb.

1301. **Propriétés du sulfate de plomb.** — Le sulfate de plomb, qu'on regarde comme tout à fait insoluble, se dissout sensiblement dans les liqueurs acides, surtout dans un excès d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique concentré, à la température de l'ébullition, le décompose et le transforme en chlorure de plomb cristallisable.

Le sulfate de plomb chauffé avec du charbon peut se réduire en sulfure, puis en plomb métallique, si la température est suffisante :

$$PbO,SO^3+PbS=2SO^2+2Pb.$$

Cette réaction est utilisée dans la métallurgie du plomb.

1302. **Usages du sulfate de plomb.** — Le sulfate de plomb n'a pas d'usages; il s'en produit beaucoup dans la fabrication des toiles peintes, quand on décompose l'alun par l'acétate de plomb. Jusqu'ici on n'a tiré aucun parti de ce résidu; cependant, s'il se trouvait des minerais de plomb non loin de la localité où il se produit, on pourrait mêler le sulfate de plomb avec le sulfure pour en extraire le plomb. Pendant un certain temps, on s'est servi du sulfate de plomb pour débarrasser le gaz de l'éclairage

de l'hydrogène sulfuré : il suffisait de chauffer le sulfure formé pour le faire passer de nouveau à l'état de sulfate. Dans les fabriques de toiles peintes où on prépare le gaz d'éclairage, on pourrait encore utiliser le sulfate de plomb. Aujourd'hui on l'introduit quelquefois par fraude dans le blanc de céruse.

CARBONATE DE PLOMB ($PbO,CO^2 = 134$)

1303. **Préparation.** — On prépare le carbonate de plomb, appelé *blanc de céruse,* par deux procédés, l'un nommé *procédé de Clichy,* indiqué par M. Thénard; l'autre dit *procédé hollandais.*

1° *Procédé de Clichy.* Pendant longtemps on a préparé à Clichy du carbonate de plomb en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb : une décomposition a lieu, il se forme du carbonate de plomb insoluble, et la liqueur ne renferme plus que de l'acétate neutre de plomb. On fait bouillir ensuite cet acétate avec un excès de litharge pour le transformer de nouveau en sous-acétate de plomb, et on recommence l'opération en ajoutant de temps en temps un peu d'acide acétique.

Cette céruse est un peu cristallisée; elle couvre moins que la céruse de Hollande, elle est moins opaque.

2° *Procédé hollandais.* Le procédé hollandais est fondé sur ce fait que le plomb exposé à l'air humide et à l'action de l'acide carbonique se convertit en carbonate de plomb. Pour opérer cette réaction, on place dans des pots de terre du vinaigre de bière, de cidre ou de vin, de mauvaise qualité, puis on y introduit des feuilles minces de plomb roulées en spirale. On a soin de faire reposer ces feuilles sur des rebords saillants qui sont à l'intérieur des vases. On place ces vases dans des caisses de bois ou de terre que l'on ferme. On en forme des parallélipipèdes et on les entoure de fumier de tout côté. Au bout de quelque temps, une fermentation s'établit, de la chaleur se développe, le vinaigre des pots donne de la vapeur d'eau et de l'acide acétique. Le plomb, au contact de ces vapeurs et de celui de l'air, s'oxyde et se recouvre d'une couche de sous-acétate de plomb ; peu après, la chaleur augmentant par suite de la fermentation, le fumier dégage de l'acide carbonique, lequel à son tour décompose le sous-acétate de plomb et le transforme en carbonate. Lorsque la température du fumier s'est abaissée, au bout de quinze jours environ, on retire les lames de plomb et on les bat, la céruse se détache en écailles et en poudre. Le carbonate de plomb ainsi

obtenu est sale; on le lave, on le broie et on le tamise. Aujourd'hui, toutes les opérations se font mécaniquement, de sorte que les ouvriers n'ont plus à craindre les effets du plomb.

1304. **Impuretés de la céruse.** — La céruse du commerce contient le plus souvent du sulfate de baryte; il n'y a guère que la céruse extrapure qui n'en renferme pas. On s'en assure en versant de l'acide azotique sur de la céruse tant qu'il se produit une effervescence, puis on filtre la liqueur; le précipité qui reste est ordinairement du sulfate de baryte facile à reconnaître.

1305. **Usages de la céruse.** — La céruse, qu'on désigne souvent sous les noms de *blanc de plomb, blanc d'argent,* sert dans la peinture à l'huile; c'est la base de presque toutes les couleurs minérales. Broyée avec une huile siccative, la céruse constitue le mastic des vitriers; mêlée avec de l'huile de lin et du minium, elle forme un mastic employé pour relier les pièces des machines et rendre les jointures hermétiques. On fait quelquefois usage du blanc de céruse dans l'art de remettre à neuf les dentelles souillées, soit pour faire disparaître les traces des doigts, soit pour dissimuler les raccordements des dessins. Pour cela, on saupoudre le travail avec du carbonate de plomb, ce qui est une pratique insalubre. En médecine, le blanc de céruse est employé à l'extérieur comme dessiccatif et résolutif.

AZOTATE DE PLOMB ($PbO, AzO^5 = 166$)

1306. **Préparation.** — On prépare l'azotate de plomb en dissolvant du plomb, de la litharge ou de la céruse, dans de l'acide azotique en excès; on obtient une liqueur qui, évaporée, abandonne des cristaux sous forme d'octaèdres réguliers. Ce sel est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

1307. **Usages de l'azotate de plomb.** — Dans les laboratoires, on s'en sert quelquefois pour préparer l'acide hypoazotique; dans les arts, on le mêle souvent avec des matières qui font enlevage ou réserve : par exemple, lorsqu'on imprime l'azotate de plomb avec de l'acide oxalique, il ne prend pas la teinture. C'est avec ce mélange qu'on fait des réserves sur fonds bleus, et on les teint ensuite en jaune par le bichromate de potasse. On a essayé d'imiter sur les tissus, avec ce sel, les broderies légères que l'on fait sur des papiers peints. On en a fait aussi usage pour rendre la braise combustible. En médecine, on l'a proposé pour désinfecter et cicatriser les plaies.

CHLORURE DE PLOMB ($PbCl = 139,50$)

1308. **Préparation.** — On prépare le chlorure de plomb en dissolvant du plomb ou de la litharge dans de l'acide chlorhydrique bouillant. On l'obtient aussi en traitant une dissolution d'acétate de plomb par du sel marin.

1309. **Propriétés.** — Le chlorure de plomb est très-peu soluble dans l'eau. Il ressemble au chlorure d'argent; comme lui, il a l'aspect de la corne, d'où lui est venu le nom de *plomb corné.* Cependant il ne peut pas être confondu avec le chlorure d'argent; car si, sur un précipité de chlorure de plomb, on verse de l'eau, le précipité disparaît, tandis que le chlorure d'argent resterait insoluble; de plus, l'ammoniaque dissout le chlorure d'argent et ne dissout pas le chlorure de plomb.

1310. **Usages du chlorure de plomb.** — Le chlorure de plomb sert à préparer l'*oxychlorure de plomb,* qu'on emploie en peinture. On en fait quelquefois usage comme cosmétique.

OXYCHLORURE DE PLOMB

1311. **Historique.** — L'oxychlorure de plomb est connu dans le commerce sous les noms de *jaune minéral, jaune de Paris, jaune de Vérone, jaune Turner, jaune Cassel.*

1312. **Préparation.** — On obtient l'oxychlorure de plomb en chauffant du sulfure de plomb réduit en poudre avec de l'acide chlorhydrique concentré; il se forme un précipité de chlorure de plomb qu'on dissout ensuite dans de l'eau chaude; il se dégage de l'acide sulfhydrique. Pour avoir avec ce produit l'oxychlorure de plomb, on fait arriver dans un même bassin une dissolution de chlorure de plomb et d'eau de chaux; par leur contact, le chlorure de plomb se transforme en oxychlorure de plomb et en chlorure de calcium. On dessèche le mélange et on le livre au commerce en concurrence avec le blanc de céruse.

Ce qui embarrasse dans cette préparation, c'est l'acide sulfhydrique. Au premier abord, il semble que l'on puisse brûler le gaz facilement; cependant, préparé sur une grande échelle, l'acide sulfhydrique ne brûle pas, il faut le faire passer peu à peu sur du coke chauffé au rouge pour le décomposer.

1313. **Usages de l'oxychlorure de plomb.** — L'oxychlorure de plomb est employé comme peinture blanche à bon marché et

comme matière colorante jaune. Lorsqu'on mêle le chlorure de plomb avec un excès d'oxyde de plomb, on forme une matière jaune. Par exemple, pour faire le jaune Turner, on mêle 7 parties de litharge avec 1 de chlorure de sodium; on en fait une pâte qu'on abandonne à elle-même pendant plusieurs jours. Il se forme alors du chlorure de plomb et du carbonate de soude; le chlorure de plomb se combine avec l'oxyde de plomb non carbonaté; on lave la matière, puis on la fait fondre et on la pulvérise. Le *jaune Cassel* se fait en fondant 10 de minium avec 1 de chlorhydrate d'ammoniaqne.

CHROMATE DE PLOMB (PbO,CrO^3=162,25)

1314. **Préparation.** — Dans une dissolution d'azotate ou d'acétate de plomb on verse du bichromate de potasse; il se fait un précipité de chromate de plomb, l'azotate ou l'acétate de potasse reste en dissolution. Il suffit de filtrer la liqueur et de dessécher le précipité pour avoir le chromate de plomb. En Sibérie, on trouve le chromate de plomb cristallisé ayant une couleur rouge; c'est même à cause de cela qu'on lui a donné le nom de *plomb rouge de Sibérie.*

1315. **Propriétés du chromate de plomb.** — Le chromate de plomb est jaune, mais sa nuance varie selon les proportions des éléments. Lorsqu'on a employé l'acétate neutre de plomb, on a une couleur jaune-serin; si l'on a fait usage de sous-acétate de plomb, la couleur est jaune-orangé.

1316. **Usages du chromate de plomb.** — Sous le nom de *jaune de chrome,* le chromate de plomb est utilisé dans la peinture. On en fait aussi usage dans la teinture et dans l'impression; mais le plus souvent en appliquant alternativement sur le tissu l'acétate de plomb et le bichromate de potasse. Dans quelques analyses de matières organiques sulfurées, comme le sulfure de carbone, on fait entrer le chromate de plomb, parce qu'il s'empare du soufre et le convertit en sulfate de plomb. Lorsqu'on veut un jaune orangé plus ou moins dégradé, on rend le chromate de plomb basique en introduisant dans le mélange plus ou moins de sulfate de chaux ou de sulfate de plomb. Le *jaune de Cologne,* dont on se sert beaucoup en peinture, renferme 60 parties de sulfate de chaux et 15 de jaune de chrome.

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB

La plupart des sels de plomb sont incolores; ils ont une saveur

douce et astringente. Neutres, ils sont acides. L'acide sulfhydrique précipite en noir les sels de plomb à l'état de sulfure insoluble dans un excès. Le sulfhydrate d'ammoniaque produit la même réaction.

Ce caractère est un des plus remarquables ; cependant il devient un inconvénient pour la céruse, qui noircit au contact de l'hydrogène sulfuré répandu dans l'air. M. Thénard avait autrefois proposé de laver les peintures à base de plomb, noircies par l'hydrogène sulfuré, avec de l'eau oxygénée. On transforme en effet le sulfure noir en sulfate blanc. Le chlorure de chaux produit le même effet. Mais ce procédé théorique ne pourrait pas être appliqué à la peinture artistique, parce qu'on altérerait les autres couleurs.

La potasse donne avec les sels de plomb un précipité blanc d'oxyde de plomb soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque produit également un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Le bichromate de potasse forme avec les sels de plomb un précipité jaune de chromate de plomb, qui passe au rouge orangé par l'addition d'un peu d'ammoniaque.

L'iodure de potassium donne un précipité jaune d'iodure de plomb soluble dans un excès de réactif.

En dissolution dans l'eau, un sel de plomb est précipité à l'état métallique par une lame de zinc, de fer ou d'étain. Quand on fait l'expérience, on met dans un flacon une dissolution d'acétate de plomb rendu un peu acide par de l'acide acétique. Pour éviter de précipiter un sous-acétate de plomb, on suspend à l'intérieur, à l'aide d'un bouchon, plusieurs fils de fer, de zinc ou de laiton ; au bout de 48 heures, on voit les fils métalliques recouverts d'une végétation cristalline de plomb. Cette cristallisation porte le nom d'*arbre de Saturne*.

Les sels de plomb sont vénéneux, ils donnent la *colique de plomb*. On a beaucoup exagéré les dangers auxquels sont exposés les peintres par suite du maniement continuel des sels de plomb. Les bains fréquents, les limonades à acide sulfurique, l'iodure de potassium à très-faible dose, sont les remèdes que l'on conseille dans les empoisonnements par les sels de plomb.

MÉTALLURGIE DU PLOMB

1317. **Traitement du minerai.** — Le sulfure de plomb, appelé *galène*, est le seul minerai employé à l'extraction du plomb. Les

potiers s'en servent sous le nom d'*alquifoux* pour vernir les poteries grossières en usage dans l'économie domestique.

Ce minerai, d'aspect métallique gris d'acier, est souvent mêlé à des minerais d'argent. Lorsqu'un minerai de plomb renferme quelques millièmes d'argent, il est plus avantageux de le traiter comme minerai d'argent.

La galène se rencontre sous forme de filon dans les terrains primitifs et secondaires, associée à du quartz, du sulfate de baryte, des pyrites cuivreuses, quelquefois à des sulfures de zinc, d'antimoine, de fer. En Belgique, le sulfure de plomb existe entre le minerai de fer et le terrain houiller. Selon la nature du minerai, on emploie trois procédés pour extraire le plomb.

Si le minerai est à l'état d'oxyde ou de carbonate de plomb, ce qui est rare, on le traite par le charbon à une température élevée, et on obtient le plomb sous forme d'un métal.

Lorsqu'on extrait le plomb de la galène, on emploie deux procédés, d'après la gangue qui entoure le sulfure de plomb. Le premier procédé consiste à traiter la galène par le fer ; il se fait du sulfure de fer et du plomb métallique :

$$SPb+Fe=SFe+Pb.$$

Le second procédé, qui est connu sous le nom de *méthode par réaction,* consiste à oxyder partiellement la galène de manière à transformer le sulfure en sulfate :

$$SPb+O^4=PbO,SO^3.$$

Le sulfate de plomb, mêlé ensuite avec du sulfure, se décompose et donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et à la production du plomb métallique :

$$PbO,SO^3+SPb=2SO^2+2Pb.$$

Indépendamment du sulfate produit, il se forme aussi de l'oxyde de plomb qui peut être réduit par le sulfure de plomb :

$$SPb+2PbO=SO^2+3Pb.$$

Lorsque le minerai est tellement quartzeux qu'il se ferait des silicates, on est obligé d'employer le procédé par le fer, qui s'exécute dans des *fourneaux à cuve,* lesquels sont de hauts fourneaux. Dès que le creuset est plein, on enlève la scorie ou la *matte* qui surnage, et on fait couler le plomb dans des cavités en terre. On a ainsi le *plomb d'œuvre,* qu'on purifie ensuite par la

fusion ou qu'on traite immédiatement par la méthode de coupellation pour en séparer l'argent, s'il y en a.

La méthode la plus pratiquée en Angleterre et en France est la *méthode par réaction;* elle s'exécute dans un fourneau à réverbère analogue au four à soude. Le plomb obtenu est ensuite fondu dans une chaudière de fonte, à une température modérée. L'expérience a montré que quand on fond un plomb argentifère, on obtient plus de plomb dans la partie fondue la dernière. Cela posé, on laisse refroidir le plomb fondu en ayant soin de brasser le mélange; on enlève le plomb solidifié, et celui qui reste à l'état liquide renferme la presque totalité de l'argent. Ce dernier est soumis ensuite à la *coupellation,* qui consiste en grand à chauffer le plomb argentifère dans un four circulaire dont la sole est formée d'un mélange de calcaire et d'argile ou de marne, et quelquefois d'os calcinés. Le plomb chauffé à une très-haute température fond et s'oxyde, l'oxyde plus léger vient à la surface; on le fait écouler par une ouverture pratiquée sur la paroi. A la fin de l'opération, au moment où tout le plomb est oxydé, on obtient au centre un morceau d'argent plus ou moins pur.

L'oxyde de plomb obtenu sert à différents usage; l'oxyde formé le premier est le moins pur; celui qui vient après est la litharge marchande, qui sert à rendre les huiles siccatives et à faire l'acétate de plomb. On peut la réduire par le charbon.

1318. **Essai d'un minerai de plomb.** — Le procédé le plus facile pour essayer le minerai de plomb consiste à réduire le sulfure de plomb par le flux noir, qui est un mélange formé par la calcination de 2 parties de tartre et de 1 partie d'azotate de potasse. On prend 25 grammes de galène pulvérisée, on la mêle avec 30 à 60 grammes de flux noir, et on y ajoute 3 à 6 grammes de limaille de fer ou de clous. On fond le mélange dans un creuset, une décomposition a lieu, le fer s'empare d'une partie du soufre. Après l'opération, on trouve à la partie supérieure du creuset du sulfure de potassium, du sulfate de potasse et du sulfure de fer, et au fond un culot de plomb. On casse le creuset, on détache la scorie, et on pèse le plomb. Pour savoir la quantité d'argent qu'il renferme, on le soumet à la coupellation (1). Ce procédé très-expéditif donne toujours une perte d'autant plus grande qu'on est obligé de prolonger plus longtemps l'action du feu. Lorsque la température a été trop élevée, la perte peut varier entre 3 et 12 pour cent, à cause de la volatilité du plomb principalement.

(1) Voir l'argent pour la coupellation.

MERCURE (HgO = 100)

1319. **Historique.** — Le mercure a été longtemps considéré par les alchimiste comme de l'argent à l'état imparfait à cause de sa volatilité; on lui avait donné les noms de *vif-argent, esprit vif de l'argent.* Les anciens l'appelaient *hydrargirum.*

1320. **Propriétés physiques du mercure.** — Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. D'autres métaux sont fusibles à une très-basse température; mais ils ne restent pas toujours liquides à la température ordinaire. Le mercure se solidifie à —40°; dans cet état, il est tenace, ductile, malléable comme l'étain et le plomb, entre lesquels il prend rang. A 0°, sa densité est 13,596. Ce métal se volatilise entre 350° et 360°. Les alchimistes ont fait des efforts inouïs pour changer les métaux en or à l'aide du mercure, mais toujours sans résultat. Lorsqu'on veut solidifier du mercure, il suffit d'en placer dans une capsule sous le récipient de la machine pneumatique, après avoir versé dessus de l'acide sulfureux liquide, et de faire le vide : le mercure se solidifie. On rend aussi immédiatement le mercure solide en le mêlant avec de l'acide carbonique solide et de l'éther. Dans cet état, on peut l'étirer en fil. Cette expérience exige en réalité une température de — 40°. Au cap Nord, où le froid atteint quelquefois ce degré, on fait bien l'expérience. Les voyageurs prétendent que l'on peut résister à cette basse température, pourvu que l'air ne soit pas agité. Le mercure est un peu volatil à la température ordinaire. Pour le prouver, on suspend une lame d'or dans un flacon au fond duquel on a versé un peu de mercure. Après quelques jours, la lame d'or est ternie, elle est blanche. Cependant la vapeur de mercure ne s'élève pas très-haut, ce qui prouve que le mercure n'est pas indéfiniment diffusible.

On distille bien le mercure en faisant passer de la vapeur d'eau surchauffée dans une cornue contenant du mercure que l'on chauffe à la lampe à alcool ou autrement. Le mercure est reçu dans un sac de toile plongeant dans l'eau, d'où, par la pression, il passe dans le vase. Le mercure ne mouille pas le verre : aussi, lorsqu'on remplit une éprouvette pleine de mercure, il y a toujours de l'air qui s'introduit entre le verre et le mercure. Quand on laisse séjourner un gaz sous une éprouvette sur la cuve à mercure, peu à peu les poussières de l'atmosphère y pénètrent. On doit donc rejeter le mercure lorsqu'il s'agit de conserver des gaz purs sous des éprouvettes. Cependant, dans le plus grand nombre de cas, on

recueille les gaz sur le mercure : ce métal, en effet, est le meilleur liquide pour les préserver du contact de l'air, pourvu qu'on ne les y laisse pas longtemps. Ordinairement on nettoie une cuve à mercure en passant à la surface un tube de verre auquel s'attachent toutes les saletés. On peut aussi avoir du mercure parfaitement pur en l'agitant dans un flacon avec un peu d'azotate de mercure et d'acide azotique. Si le mercure est mêlé de métaux étrangers tels que du plomb, du cuivre, l'azotate de mercure est décomposé à l'état métallique et l'acide azotique s'unit aux métaux.

1321. **Propriétés chimiques du mercure.** — Le mercure s'oxyde à l'air à la température ordinaire ; mais l'oxydation est très-lente. C'est à cause de cela que l'on trouve quelquefois des traces d'oxyde de mercure dans le mercure; le mercure adhère alors au verre, comme on peut le constater dans les vieux baromètres. Le mercure distillé n'est pas toujours exempt de cet oxyde. Lorsqu'on chauffe du mercure dans une cornue de verre au contact de l'air, au bout de peu de temps l'air attaque le mercure par son oxygène ; il se forme de l'oxyde rouge de mercure, que les anciens appelaient *chaux de Mercure, précipité per se,* c'est-à-dire corps se fabriquant de lui-même. Cette expression est impropre, puisqu'il faut le contact de l'air.

1322. **Action des acides.** — Lorsqu'on verse du mercure dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique, la réaction n'a pas lieu de la même manière. A la température ordinaire, l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sur le mercure, ce qui le prouve, c'est qu'on recueille le gaz acide chlorhydrique à l'état sec sur le mercure. Si l'on verse, au contraire, de l'acide azotique sur du mercure, une réaction vive a lieu, il se forme du bioxyde d'azote qui se dissout dans l'acide azotique et le colore en vert. Bientôt le mercure s'unit lui-même à l'acide et produit de l'azotate d'oxyde noir de mercure, lorsque le mercure est en excès, ou de l'azotate d'oxyde rouge, si c'est l'acide azotique qui domine. L'acide sulfurique concentré n'attaque pas le mercure à la température ordinaire, c'est pourquoi on s'en sert quelquefois pour le purifier. Ainsi, en agitant dans un flacon, avec de l'acide sulfurique, du mercure impur renfermant des métaux tels que du zinc, du plomb, de l'étain, on dissout les métaux sans altérer le mercure ; il suffit de laver le mélange pour en séparer le métal. Mais si l'on porte le mélange d'acide sulfurique et de mercure à une température élevée, le mercure est attaqué, il se fait du sulfate de mercure et il se dégage de l'acide sulfureux.

1323. **Usages du mercure.** — Le mercure sert principalement

pour l'extraction de l'or et de l'argent ; on en fait aussi usage pour l'étamage des glaces, la construction des baromètres et des thermomètres et pour la préparation des sels de mercure. Il forme des alliages qu'on utilise dans les laboratoires.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE

Le mercure avec l'oxygène forme deux oxydes : le *protoxyde de mercure* Hg^2O, appelé encore *sous-oxyde de mercure,* et le *bioxyde de mercure* HgO, nommé *oxyde rouge de mercure.*

PROTOXYDE DE MERCURE ($Hg^2O = 208$)

1324. **Préparation.** — Lorsque dans un tube on met du mercure avec de l'acide azotique en excès, on obtient, sans chauffer, de l'azotate de protoxyde de mercure ; si sur ce sel on verse une dissolution de potasse ou de soude, une décomposition a lieu, il se fait un précipité noir de sous-oxyde de mercure. Cet oxyde est peu stable, il se décompose spontanément en mercure et en bioxyde de mercure. Il est sans usage.

BIOXYDE DE MERCURE ($HgO = 108$)

1325. **Préparation.** — On chauffe à une température modérée, dans une capsule en porcelaine, de l'azotate de mercure; une décomposition a lieu et on a pour résidu de l'oxyde rouge de mercure.

Lorsqu'on verse à une température modérée du mercure sur de l'acide azotique en excès, on fait de l'azotate de mercure, qui, mis en contact avec une dissolution de potasse, donne un précipité d'oxyde de mercure de couleur jaunâtre. Cette base est la même que l'oxyde rouge de mercure, car, soumise à la chaleur, elle devient rouge. Le mercure chauffé lentement au contact de l'air produit l'oxyde rouge de mercure appelé *précipité per se.*

1326. **Propriétés.** — L'oxyde rouge de mercure comme l'oxyde noir forme des sels connus sous les noms de sels à base d'oxyde noir de mercure et de sels à base d'oxyde rouge de mercure.

1327. **Usages de l'oxyde rouge de mercure.** — L'oxyde rouge de mercure à l'état libre est sans usage. Dans les laboratoires on s'en sert pour préparer en petite quantité de l'oxygène. En

médecine on l'a quelquefois utilisé à l'extérieur contre certaines maladies.

AZOTATES DE MERCURE

Il existe deux azotates de mercure, savoir : l'*azotate de protoxyde de mercure* Hg^2O,AzO^5+2HO et l'*azotate de bioxyde de mercure* HgO,AzO^5+2HO.

1328. **Préparation.** — Quand on traite le mercure par l'acide azotique, il est attaqué surtout à chaud ; le mercure passe à l'état d'azotate de protoxyde, si l'acide azotique est en excès, ou à l'état d'azotate de bioxyde de mercure, si c'est le mercure qui domine.

Pour conserver l'azotate de mercure à l'état de protoxyde, il faut toujours laisser un peu de mercure dans la dissolution ; sous l'influence du métal en excès, le sel est ramené à l'état de protoxyde. On le constate à l'aide d'une dissolution d'iodure de potassium, qui précipite en vert l'azotate de protoxyde de mercure et en rouge l'azotate de bioxyde.

L'eau décompose l'azotate de protoxyde de mercure en sous-azotate de mercure qui se précipite et en azotate acide qui se dissout.

1329. **Usages de l'azotate de bioxyde de mercure.** — L'azotate de bioxyde de mercure sert dans la préparation des sels de mercure. En médecine on en fait quelquefois usage comme caustique, spécialement dans les maladies syphilitiques, pour combattre les dartres rongeantes.

SULFATES DE MERCURE

Il existe deux sulfates de mercure, savoir : le *sulfate de protoxyde de mercure ou sulfate mercureux* Hg^2O,SO^3 et *le sulfate de bioxyde de mercure ou sulfate mercurique* HgO,SO^3.

1330. **Préparation.** — On chauffe de l'acide sulfurique avec du mercure en excès. Par le refroidissement on obtient des cristaux volumineux de sulfate de protoxyde de mercure. Si l'acide sulfurique est en excès, on a du sulfate de bioxyde de mercure.

1331. **Propriétés.** — Les sels de mercure sont en général décomposés par l'eau. Ainsi le sulfate de bioxyde de mercure, en contact avec un excès d'eau chaude, donne un dépôt de sulfate basique de mercure nommé *turbith minéral*, de couleur jaune ; la

liqueur contient un sel très-acide qu'on peut faire cristalliser.

1332. **Usages du sulfate de bioxyde de mercure.** — Le sulfate de bioxyde de mercure sert à la préparation du sublimé corrosif et du *turbith minéral*, qui est un sous-sulfate de mercure. Ce dernier produit est un violent purgatif et un émétique dangereux; on ne s'en sert guère que dans la médecine des chiens.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE

On connaît deux chlorures de mercure : le *protochlorure de mercure,* nommé ordinairement *mercure doux, calomel,* et le *bichlorure de mercure,* appelé *sublimé corrosif.* Ces deux sels sont les plus importants des composés du mercure.

PROTOCHLORURE DE MERCURE ($Hg^2Cl = 235,5$)

1333. **Préparation.** — On obtient le protochlorure de mercure par double décomposition : en traitant une dissolution d'azotate ou de sulfate de protoxyde de mercure par du chlorure de sodium, il se fait un précipité de protochlorure de mercure insoluble et de l'azotate ou du sulfate de soude soluble; on filtre la liqueur et on lave le précipité en le battant fortement dans l'eau. Ce sel ressemble à du chlorure d'argent, avec lequel on pourrait le confondre; mais le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque, tandis que le protochlorure de mercure donne avec ce réactif un précipité noir insoluble dans un excès. Dans l'industrie, on prépare le protochlorure de mercure ou *mercure doux* sous l'action de la vapeur. Pour cela, on dissout 8 parties de mercure métallique avec autant de sulfate de bioxyde de mercure, on ajoute au mélange 3 parties de sel marin, puis on distille le magma, et on fait arriver les vapeurs de protochlorure de mercure qui se forment, dans une chambre ou dans un vase assez grand pour qu'elles puissent se condenser sans toucher les parois. On facilite cette condensation en faisant passer sur le mélange un courant de vapeur d'eau qui entraîne le protochlorure de mercure dans le vase de condensation. De cette manière, le calomel doux ne peut pas contenir de sublimé corrosif, parce que s'il y en avait, il resterait en dissolution dans l'eau.

On peut avoir du calomel doux en chauffant un mélange de sulfate de protoxyde de mercure et de sel marin. Le calomel se sublime, on le recueille dans un vase où l'on fait arriver de la vapeur d'eau. On lave ensuite à grande eau le précipité tant

qu'une portion de cette eau noircit par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque.

1334. **Propriétés du calomel doux.** — Le protochlorure de mercure est blanc, inodore, sans saveur ; il cristallise en prisme droit à base carrée. Les alcalis le colorent en noir, le chlore le dissout et le transforme en bichlorure de mercure. Un grand nombre de substances peuvent le changer en sublimé corrosif. Toutes les fois qu'on donne du calomel comme purgatif, il faut interdire tout médicament contenant un cyanure, parce que le calomel mêlé à un cyanure engendre du cyanure de mercure qui est un des poisons les plus violents. Par exemple, les liqueurs provenant des cerises ou d'autres produits analogues peuvent donner lieu à des accidents. Les chlorures alcalins, le sel marin, les sels ammoniacaux en présence de matières organiques, convertissent le protochlorure en bichlorure de mercure soluble. Le calomel doux doit être conservé dans des flacons bleus ou noirs à cause de l'action de la lumière. Lorsqu'on veut s'assurer de la pureté du calomel doux, il suffit d'en broyer un peu et de le mêler avec de l'alcool, qui dissout le bichlorure tandis qu'il ne dissout pas le protochlorure de mercure. L'hydrogène sulfuré noircira l'alcool, s'il y a du sublimé corrosif, et l'iodure de potassium le colorera en rouge.

1335. **Usages du protochlorure de mercure.** — Le protochlorure de mercure est un purgatif très-doux, qu'on donne principalement aux enfants. C'est un vermifuge efficace ; on en fait aussi usage dans les maladies syphilitiques et scrofuleuses, à dose très-faible. Dans l'Inde on en fait absorber, dit-on, jusqu'à 30 grammes en un jour.

BICHLORURE DE MERCURE ($HgCl = 135,5$)

1336. **Préparation.** — On distille un mélange de sulfate de bioxyde de mercure et de sel marin dans une cornue très-large, le bichlorure de mercure se volatilise et vient se déposer, sous la forme de pain, à la partie supérieure de la cornue. Le sulfate de bioxyde de mercure contient presque toujours du sulfate de protoxyde de mercure, en sorte qu'il pourrait se faire un mélange de protochlorure et de bichlorure de mercure ; on évite cet inconvénient en ajoutant au mélange un peu de bioxyde de manganèse, qui transforme par son oxygène le protochlorure de mercure en bichlorure. Ordinairement on mêle 5 parties de sulfate de mercure avec 5 parties de sel marin et 1 de peroxyde

de manganèse. On chauffe le mélange au bain de sable et on élève progressivement la température jusqu'à la volatilisation du sublimé corrosif :

$$HgO,SO^3+NaCl=HgCl+NaO,SO^3.$$

1337. **Propriétés du bichlorure de mercure.** — Le bichlorure de mercure est blanc; il cristallise en prisme à base carrée ou en aiguilles; sa saveur est âpre; il est acide, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, ce qui le distingue du calomel doux, qui n'est pas soluble dans ces dissolvants. C'est un poison très-violent, qu'on utilise à cause de ses propriétés vénéneuses. Il coagule l'albumine.

Le contre-poison du sublimé corrosif est le blanc d'œuf ou l'albumine; il faut en faire avaler beaucoup pour contre-balancer son action toxique.

1338. **Usages du bichlorure de mercure.** — Le sublimé corrosif est employé à petite dose dans les maladies syphilitiques. On s'en sert aussi dans la préparation des matières colorantes tirées du goudron de houille et de la murexide. Il est également en usage pour la conservation des matières animales et végétales : par exemple, pour empailler les oiseaux, pour mettre les herbiers à l'abri des insectes, pour détruire les punaises; on en imbibe les matières à conserver d'une très-faible dissolution. Toutefois on ne peut trop remarquer que le bichlorure de mercure est très-dangereux à manier, quelques centigrammes suffisent pour donner la mort. Les personnes qui touchent souvent des sels de mercure sont, dans un temps plus ou moins éloigné, sujettes au tremblement mercuriel.

COMBINAISONS DU MERCURE ET DE L'IODE

Il existe deux iodures de mercure correspondant au calomel doux et au sublimé corrosif, savoir : le *protoiodure de mercure* Hg^2Io, qui est vert d'abord et qui, peu à peu, devient jaune, et le *biiodure de mercure* HgIo, qui est très-rouge.

PROTOIODURE DE MERCURE ($Hg^2Io = 327$)

1339. **Préparation.** — Si dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure on verse de l'iodure de potassium, il se fait un précipité vert sale de protoiodure de mercure.

1340. **Usages du protoiodure de mercure.** — Le protoiodure de mercure est employé en médecine contre les maladies syphilitiques et scrofuleuses. Dans les laboratoires il sert comme réactif.

BIIODURE DE MERCURE (HgIo = 227)

1341. **Préparation.** — On l'obtient en versant dans une dissolution de bichlorure de mercure de l'iodure de potassium, il se fait un précipité d'un très-beau rouge de biiodure.

Il faut verser lentement l'iodure de potassium, parce qu'un excès dissout le précipité. Pour que la réaction apparaisse, il est nécessaire que les deux sels ne soient pas en excès l'un sur l'autre, car l'iodure de mercure est soluble dans un excès de bichlorure de mercure comme dans un excès d'iodure de potassium.

L'iodure de mercure est peu soluble dans l'eau, mais il l'est dans l'alcool à chaud et dans les acides.

1342. **Usages du biiodure de mercure.** — On a essayé d'appliquer l'iodure rouge de mercure sur les étoffes à cause de la vivacité de sa couleur; mais il n'est pas fixe. On colore avec lui les billes de billard. En médecine on s'en sert pour combattre les maladies scrofuleuses; mais il est moins usité que le protoiodure.

CYANURE DE MERCURE (HgCy = 126)

1343. **Préparation.** — On obtient le cyanure de mercure en faisant bouillir un mélange de prussiate jaune de potasse et de sulfate de protoxyde de mercure. Par l'ébullition, le prussiate se décompose, un dépôt de sesquioxyde de fer a lieu, et il reste en dissolution du cyanure de mercure. On filtre la liqueur et on la fait évaporer et cristalliser.

1344. **Propriétés du cyanure de mercure.** — Le cyanure de mercure est blanc, sans odeur; il cristallise en prisme à base carrée. Plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, il l'est très-peu dans l'alcool. La chaleur le décompose en mercure et en cyanogène; il résiste à l'action des alcalis, mais les acides énergiques le détruisent.

1345. **Usages du cyanure de mercure.** — Le cyanure de

mercure sert à la préparation du cyanogène ; dans les laboratoires on l'emploie comme réactif des sels de palladium, parce que le cyanure de palladium est insoluble dans l'eau. En médecine on l'utilise contre certaines maladies comme le bichlorure de mercure ; c'est un poison violent.

FULMINATE DE MERCURE ($2HgO,Cy^2O^2=284$)

1346. **Préparation.** — On fait dissoudre du mercure dans de l'acide azotique, puis on ajoute au mélange de l'alcool et on le chauffe jusqu'à l'ébullition. Quand la dissolution commence à se troubler, on abandonne la liqueur à elle-même, et par le refroidissement on obtient des petits cristaux d'un blanc jaunâtre.

Pour le succès de l'opération, on emploie 1 partie de mercure pour 12 d'acide azotique à 40° Baumé, on y ajoute peu à peu 11 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux.

La réaction est complexe, on peut dire que l'alcool agit par son aldehyde, qui est de l'alcool déshydrogéné. L'acide hypoazotique se substitue à l'hydrogène.

Gay-Lussac et Liebig regardaient le fulminate de mercure comme un sel dans lequel l'acide fulminique isomère avec l'acide cyanique joue le rôle d'acide. En effet, l'acide cyanique a pour formule CyO ; en doublant cette formule et ajoutant deux équivalents d'oxyde de mercure, on a la formule du fulminate de mercure. Cependant il ne faudrait pas croire que l'acide fulminique est l'analogue de l'acide cyanique. L'acide fulminique est essentiellement composé d'éléments volatils qui se séparent au moment de la réaction. Il se fait de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote, etc., et le mercure se volatilise.

1347. **Usages du fulminate de mercure.** — Le fulminate de mercure est une poudre brisante. Quelques parcelles mises sur un papier et frappées avec un marteau détonent avec une violence considérable. Dans l'industrie on l'emploie à la préparation des amorces ou des capsules fulminantes.

1348. **Capsules fulminantes.** — Les capsules se font de la manière suivante : on lave le fulminate, on le broie encore humide, puis on le tamise et on le mêle avec 40 pour cent de nitre. On introduit ensuite ce mélange dans de petites capsules de cuivre, une disposition mécanique permet de les comprimer avec lenteur et sans choc ; on recouvre enfin les capsules d'un vernis formé de gomme laque et d'alcool. Le nitre qu'on introduit sert à augmenter la flamme de l'amorce et à empêcher la com-

bustion d'être instantanée. On préfère ces capsules à celles qui sont faites avec un mélange de soufre, de charbon et de chlorate de potasse, parce qu'elles ne détruisent pas aussi rapidement les armes.

COMBINAISONS DU MERCURE ET DU SOUFRE

Il existe un protosulfure de mercure Hg^2S et un bisulfure HgS.

Le protosulfure de mercure est peu stable, le bisulfure est plus fixe; c'est le seul en usage.

BISULFURE DE MERCURE ($HgS = 116$)

1349. **Préparation.** — Le bisulfure de mercure porte le nom de *cinabre ;* réduit en poudre très-fine, il est désigné plus particulièrement sous le nom de *vermillon.* Quand le bisulfure de mercure est produit par voie humide, il est noir; si c'est par voie sèche, il est brun; réduit en poudre, il est rouge. C'est sous cette forme qu'on l'emploie pour colorer la cire à cacheter et pour faire la peinture rouge à l'huile.

Le cinabre est le seul minerai de mercure; on l'obtient artificiellement en combinant directement du soufre avec du mercure. On broie le soufre, puis on mêle les deux matières; on a ainsi un produit noir appelé *éthiops minéral ,* qu'il suffit de chauffer à une température modérée. C'est surtout en Allemagne qu'on prépare le cinabre. Le plus souvent on fait un mélange de 4 kilog. 53 de soufre et de 23 kilog. 47 de mercure ou de 7 de mercure pour 1 de soufre. La matière est chauffée au bain de sable dans des matras.

Le vermillon, qui est identique au cinabre, se prépare en triturant 300 parties de mercure avec 114 de soufre et en mêlant le produit avec une dissolution de potasse formée de 100 parties d'eau et de 75 de potasse caustique; on chauffe le mélange pendant plusieurs jours. La potasse dissout le soufre en excès, on décante la liqueur qui contient le sulfure de potassium et le sulfate de potasse, puis on lave le précipité et on le dessèche. Souvent, pour avoir du vermillon, on se contente de pulvériser longtemps le cinabre.

Les Chinois sont restés jusqu'ici possesseurs de la recette propre à produire le meilleur vermillon. Ce n'est qu'avec beaucoup de peine qu'on parvient à en faire d'aussi bon.

1350. **Usages du bisulfure de mercure.** — Le cinabre tel qu'il existe dans la nature sert à la préparation du mercure; le vermillon est employé comme matière colorante rouge pour la peinture.

CARACTÈRES DES SELS DE MERCURE

On distingue deux sortes de sels de mercure : les sels à base de protoxyde de mercure et les sels à base de bioxyde.

Tous les sels de mercure sont acides au papier de tournesol; chauffés avec une base, ils sont décomposés par la chaleur et donnent du mercure métallique.

En général, une lame de fer, de zinc ou de cuivre plongée dans une dissolution d'un sel de mercure se recouvre d'une couche de mercure.

Les sels de protoxyde de mercure ou *sels mercureux* en dissolution donnent avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque les précipitent en noir, et le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

L'acide chlorhydrique et les chlorures donnent un précipité blanc de protochlorure de mercure insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Ce caractère est souvent employé pour reconnaître les sels de protoxyde de mercure.

Les sels de bioxyde de mercure ou *sels mercuriques* sont précipités en jaune par la potasse et en blanc par l'ammoniaque; le précipité se dissout dans un excès d'ammoniaque.

Les chromates de potasse donnent un précipité jaune-rouge.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir de sulfure lorsqu'on verse un excès de réactif.

L'iodure de potassium précipite en rouge les sels mercuriques et le précipité est soluble dans un excès de réactif.

MÉTALLURGIE DU MERCURE

1351. **Traitement du minerai.** — Les minerais de mercure ne sont pas nombreux, presque tous sont à l'état de sulfure appelé *cinabre*. L'exploitation la plus importante est celle d'Almaden en Espagne, on rencontre aussi le mercure à Idria en Autriche, dans le Palatinat en Bavière, au Pérou et en Californie. Le mine-

rai d'Almaden donne 7 à 8 pour cent de mercure. Théoriquement l'extraction du mercure est facile. On chauffe le sulfure de mercure; sous l'action de la chaleur, une décomposition a lieu, le mercure se volatilise, on laisse dégager l'acide sulfureux qui se forme.

A Almaden en Espagne, on décompose le sulfure de mercure de la manière suivante (fig. 180) : dans un foyer A on chauffe, à l'aide de combustible à longue flamme tel que des broussailles, le minerai de mercure placé sur une voûte à jour, que peut facilement traverser la flamme. Avant de chauffer le four, on met au-dessus des roches de quartz qui constituent la voûte, d'abord des couches de minerai pauvre, puis des couches de minerai riche en

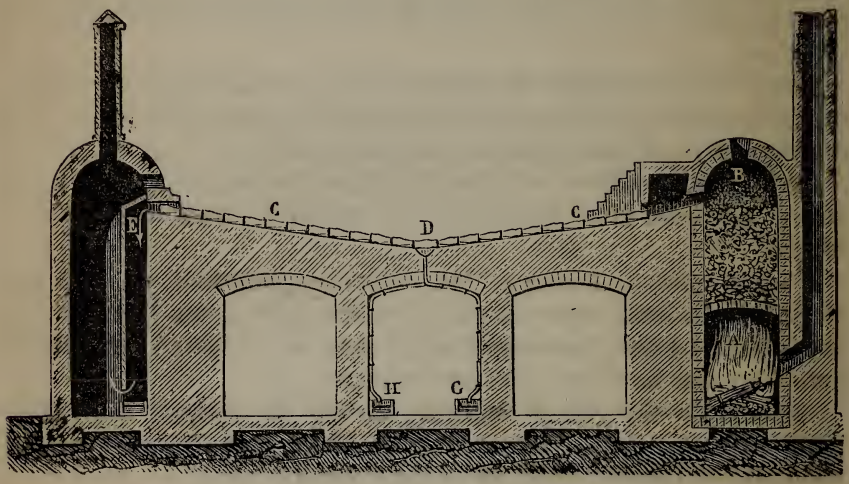

Fig. 180.

mercure. Par-dessus on place le poussier provenant du lavage des minerais, et on termine la couche par des boules formées d'argile et de poussière, riches en mercure ; cela fait, on allume le feu, une décomposition a lieu, le mercure se volatilise et vient passer dans un canal C D pour de là se rendre dans des réservoirs H, G. L'acide sulfureux libre continue à traverser le canal C D G E et s'échappe par la cheminée qui termine l'appareil. Avant de se mêler à l'atmosphère, les vapeurs d'acide sulfureux, qui entraînent toujours un peu de mercure, viennent passer dans de vastes chambres E où l'on trouve après l'opération des poussières noires de sulfure de mercure et de mercure métallique avec lesquelles on fait les boules.

En Bavière, le procédé d'extraction du mercure est différent.

On associe le minerai à du calcaire, il se forme par la chaleur du sulfure de calcium et du sulfate de chaux, le mercure se volatilise. L'opération s'exécute aujourd'hui dans des cylindres ressemblant à ceux qui servent dans la combustion du charbon pour le gaz de l'éclairage, on recueille le mercure dans des bâches.

ARGENT (Ag = 108)

1352. **Historique.** — L'argent existe, comme l'or, à l'état natif en quantité assez considérable; on le trouve souvent cristallisé, quelquefois il est à l'état amorphe dans le quartz. On a découvert dans l'Amérique du Nord un gisement d'argent et de cuivre très-abondant. Généralement, cependant, ce n'est pas à l'état métallique que l'argent existe dans la nature; c'est à l'état de sulfure. Il est toujours *minéralisé,* c'est-à-dire en combinaison avec le soufre, le chlore et l'iode. L'argent se trouve souvent en combinaison avec le plomb. Les galènes (sulfures de plomb) contiennent presque toutes de l'argent, qu'on extrait comme produit accessoire. Le sulfure d'argent que l'on rencontre dans la nature n'est jamais pur; selon les localités, il contient du cuivre, du fer, de l'antimoine, de l'arsenic. Les mines d'argent les plus riches sont celles du Mexique et du Pérou en Amérique, et celles de Saxe et de Norwége en Europe.

1353. **Propriétés physiques de l'argent.** — L'argent forme avec l'or, le platine et le mercure, le groupe le moins oxydable; c'est un métal blanc légèrement jaunâtre. Sa vraie couleur est la couleur jaune; si l'argent paraît blanc, c'est à cause de son pouvoir réflecteur. L'argent est malléable et ductile, on le bat comme l'or. Il fond à la température de 1000° environ, c'est-à-dire au rouge vif; il est volatil, car on trouve de l'argent dans la suie des cheminées d'essayeurs et des fabriquants d'argent. Sa fusibilité est plus grande que celle du cuivre, mais elle l'est moins que celle de l'or. On fond très-facilement de l'argent dans une coupelle faite avec un morceau de chaux vive, à l'aide du chalumeau à gaz. La coupelle se revêt d'un enduit jaunâtre d'oxyde d'argent. Les fumées d'argent sont colorées en violet; mais lorsqu'on les condense sur une lame d'argent, elles ont un reflet jaunâtre. La densité de l'argent est 10,5. C'est un métal cristallisable et inoxydable à l'air pur; mais il noircit au contact de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on vide les fosses d'aisance ou lorsqu'on cuit des œufs plus ou moins gâtés, il se dégage

toujours assez de sulfhydrate d'ammoniaque pour noircir l'argenterie. On a trouvé dans les ruines d'Herculanum des pièces d'orfévrerie antique transformées en sulfure d'argent. L'argent en contact avec le gaz de l'éclairage noircit, parce que souvent ce dernier n'est pas suffisamment débarrassé de son hydrogène sulfuré. On enlève le soufre, et par suite on rend à l'argent sa blancheur en plongeant le métal dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique qui s'empare du soufre sans attaquer le métal, si le contact n'est pas trop prolongé. Lorsque l'argent est profondément sulfuré, on le frotte avec un peu de colcothar ou de poudre d'os calcinés. Le blanc d'Espagne nettoie bien l'argent, mais il le raye souvent à cause du sable qu'il renferme. On peut aussi plonger l'argenterie dans une dissolution de potasse avec une lame de zinc, il s'établit un courant galvanique qui fait disparaître le soufre.

L'argent est sensiblement soluble dans une dissolution de sel marin. Par exemple, lorsqu'on fait bouillir pendant quelques instants de l'eau salée dans un vase d'argent, le métal est attaqué, il se fait du chlorure d'argent insoluble ; la dissolution contenant alors de la soude, devient alcaline ; elle bleuit le tournesol. L'eau de mer renferme de l'argent : ainsi on a reconnu que mille tonnes d'eau de mer pourraient donner en moyenne 1 kilog. d'argent. C'est dans les résidus salins que ce fait est perceptible, sans qu'il soit toutefois possible jusqu'ici d'exploiter l'argent que la mer tient en dissolution.

Lorsqu'on veut déterminer les équivalents de différents corps, on prend le plus souvent les composés d'argent comme le chlorure d'argent. Mais pour les faire on a besoin d'argent parfaitement pur. M. Strass, chimiste belge, a pu distiller à l'état de pureté de l'argent par un procédé analogue à celui qu'ont employé MM. Sainte-Claire Deville et Debray pour fondre l'argent. Pour cela, dans un bloc de chaux vive obtenu par la calcination du marbre, il pratique deux creusets communiquant entre eux par une rigole, puis il place deux tubes de platine au-dessus des deux creusets et recouvre le tout d'un bloc de chaux. Après avoir placé dans l'un des creusets l'argent, il dirige à l'aide d'un des tubes un courant de gaz de l'éclairage et un courant d'air sur le métal qui fond et distille dans l'autre creuset.

1354. **Propriétés chimiques de l'argent.** — L'air n'agit pas sur l'argent à la température ordinaire ; cependant, lorsque l'air contient de l'oxygène ozoné, il oxyde rapidement l'argent.

A une température élevée, lorsque l'argent est en fusion, il peut dissoudre jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène. C'est à cause

de cette propriété que l'argent, au moment de sa solidification, se soulève en laissant dégager de l'oxygène, par suite il y a toujours projection d'un peu d'argent. Ce phénomène porte le nom de *rochage*. Mais pour que le rochage se produise lorsqu'on fond de l'argent, il faut que la surface du métal soit déjà un peu solide, il se forme alors de petites cheminées par lesquelles l'argent est projeté. Quand on fait l'analyse d'une monnaie d'argent, on doit se mettre en garde contre le rochage, qui donne lieu à une perte d'argent.

1355. **Action des acides sur l'argent.** — L'argent résiste à l'action de presque tous les acides, pourvu qu'ils ne soient pas trop concentrés. L'acide azotique le dissout toujours, c'est son dissolvant ordinaire. L'acide chlorhydrique devrait attaquer l'argent, mais il a peu d'action sur lui, parce que le chlorure d'argent qu'il forme est insoluble dans l'acide chlorhydrique; il se produit une couche protectrice du métal. L'argent est attaqué par l'acide iodhydrique, parce que l'iodure d'argent est soluble dans cet acide. L'acide bromhydrique attaque moins l'argent que l'acide iodhydrique; mais il a plus d'action sur le métal que l'acide chlorhydrique.

1356. **Action des alcalis.** — L'argent résiste aux dissolutions alcalines; c'est le seul métal qui puisse servir pour préparer de la potasse pure, car le platine est promptement altéré par les alcalis; cependant, quand on fond de la potasse dans un vase d'argent, il s'en trouve toujours un peu, surtout si le contact a été prolongé.

1357. **Usages de l'argent.** — L'argent ne sert jamais à l'état de pureté, il serait trop mou; il est toujours allié à un peu de cuivre. En poudre, mêlé avec du miel, il est employé dans la peinture, dans la reliure et pour certaines impressions. Si l'on ne fait point usage de l'argent réduit en feuilles comme ornement, c'est parce qu'il noircit au contact de l'hydrogène sulfuré. On utilise l'argent en poudre pour colorer en jaune les verres, la porcelaine. Les verres de Bohême sont colorés en jaune à l'aide d'une dissolution formée d'argent et d'essence qu'on applique au pinceau. On ne peut pas dire qu'il se fait du silicate d'argent, car, à la température de la cuisson du verre, le silicate serait décomposé. L'argent entre dans la fabrication de la monnaie et des objets d'orfévrerie.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE

Il existe trois oxydes d'argent : un *sous-oxyde d'argent* Ag^2O, un

peroxyde AgO^2, et un *protoxyde d'argent* AgO. Ce dernier seul est intéressant à connaître.

PROTOXYDE D'ARGENT (AgO=116)

1358. **Préparation.** — Dans une dissolution d'azotate ou de sulfate d'argent on verse de la potasse, de la soude ou de la chaux, un précipité brun d'oxyde d'argent a lieu, on filtre la liqueur, on lave le précipité et on le dessèche. Quand on se sert pour cette préparation de la potasse ou de la soude, comme il y a presque toujours des chlorures dans l'alcali, on a un mélange d'oxyde et de chlorure d'argent. Pour éviter cet inconvénient, on précipite l'oxyde d'argent par de l'eau de chaux en excès, et on dessèche le précipité dans le vide.

1359. **Propriétés de l'oxyde d'argent.** — L'oxyde d'argent est insoluble dans l'eau, cependant une très-grande quantité d'eau en dissout un peu. Il est soluble dans l'ammoniaque. Lorsque dans un verre de montre on dissout dans de l'ammoniaque quelques milligrammes d'oxyde d'argent, si l'on abandonne la dissolution à elle-même, au bout de quelques heures l'ammoniaque est évaporée, il reste une matière fulminante qui, séchée, détone au moindre frottement. A l'état humide elle fait quelquefois explosion.

L'oxyde d'argent est une base très-énergique qui sature parfaitement les acides. Cet oxyde se décompose, à une température peu élevée, en oxygène et en argent, la lumière le défait en le noircissant. L'alcalinité de cette base est telle que beaucoup de chimistes classent l'oxyde d'argent parmi les oxydes alcalins, après la lithine. La coloration noire des bouchons de verre appartenant aux flacons qui contiennent de l'oxyde d'argent provient de la réduction de cet oxyde. Une matière organique comme le liége tend aussi à le réduire.

1360. **Usages de l'oxyde d'argent.** — L'oxyde d'argent libre n'a pas d'usage; cependant on pourrait se servir de l'argent fulminant pour faire les capsules des fusils, comme on fait usage du fulminate de mercure.

AZOTATE D'ARGENT (AgO,AzO^5=170)

1361. **Préparation.** — On fait chauffer de l'argent avec de

l'acide azotique; l'argent se dissout, on évapore ensuite la liqueur et on la fait cristalliser par le refroidissement.

Lorsqu'on veut obtenir la *pierre infernale,* on fond l'azotate d'argent cristallisé dans un creuset, et on le coule dans une lingotière préalablement chauffée et imbibée d'un peu d'huile; on obtient de cette manière l'azotate d'argent en baguettes. Pour conserver ces cylindres on les met dans un flacon avec de la graine de lin, qui les empêche de se briser par l'agitation. La couleur noire de l'azotate d'argent en bâton est due à un peu d'argent réduit par le fer de la lingotière et par les matières organiques. Lorsque la pierre infernale est conservée sans être en contact avec une matière organique, elle est d'un blanc grisâtre.

L'azotate d'argent ainsi préparé contient toujours un peu de cuivre provenant de l'argent. Pour avoir de l'azotate d'argent pur on procède ainsi : dans de l'acide azotique pur, exempt d'acide chlorhydrique, on dissout à chaud une pièce de monnaie, puis on étend d'eau la dissolution et on filtre la liqueur, qui abandonne ordinairement sur le filtre un peu d'or tenu en suspension dans la monnaie. Le liquide a une teinte bleuâtre à cause du cuivre, on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait subir à la matière une fusion ignée; l'azotate de cuivre se décompose avant l'azotate d'argent en oxyde de cuivre, des vapeurs rutilantes se dégagent. On dissout ensuite la matière dans l'eau, puis on filtre la liqueur, l'oxyde de cuivre reste sur le filtre avec un peu d'argent métallique; il suffit d'évaporer la dissolution pour avoir de l'azotate d'argent pur, qui cristallise par le refroidissement.

Il y a deux difficultés à éviter dans ce procédé : la première vient de ce que l'azotate d'argent, sous l'influence de la chaleur, peut se décomposer, si on chauffe trop longtemps le mélange d'azotate d'argent et de cuivre; c'est ce qui donne de l'argent métallique dans le résidu; la seconde difficulté provient de ce que, si l'on ne chauffe pas suffisamment le mélange, on laisse du cuivre. Le meilleur moyen pour savoir si l'azotate d'argent ne contient plus de cuivre, c'est de prendre, à l'aide d'une baguette de verre, un peu d'azotate d'argent, quand on croit l'opération terminée, et de le dissoudre dans l'eau, puis de le filtrer et d'ajouter à la liqueur un peu d'ammoniaque; s'il y a du cuivre, elle se colorera en bleu. Le prussiate jaune donnerait à la dissolution une coloration rouge, s'il y a avait du cuivre. Ce tâtonnement est nécessaire pour ne pas décomposer l'azotate d'argent en argent métallique par la fusion ignée.

1362. **Propriétés de l'azotate d'argent.** — L'azotate d'argent est blanc, il est plus soluble dans l'eau chaude que dans

l'eau froide, ce qui permet de le faire cristalliser. Il se dissout bien dans l'alcool. L'azotate d'argent cristallisé est suffisamment pur, mais il est légèrement acide. C'est pour détruire cette acidité qu'on le fond avant de l'employer en photographie. L'azotate d'argent s'altère à la lumière, il se réduit au contact des matières organiques; c'est à cause de cette propriété qu'il tache la peau en noir. C'est un caustique très-énergique.

On falsifie quelquefois la pierre infernale avec de l'azotate de potasse. On constate cette fraude de la manière suivante : on dissout la pierre infernale dans de l'eau, on ajoute à la dissolution un excès d'acide chlorhydrique qui précipite l'argent à l'état de chlorure ; la liqueur ne doit plus contenir qu'un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. Si, en faisant évaporer cette liqueur, on a un résidu, c'est que la pierre infernale n'est pas pure.

1363. **Usages de l'azotate d'argent.** — L'azotate d'argent sert principalement en photographie. En médecine, on l'emploie comme caustique à l'état de pierre infernale. Dans les laboratoires, on en fait usage comme réactif pour reconnaître les chlorures, les bromures et les iodures.

L'azotate d'argent est le point de départ de l'argenture galvanique, de l'étamage des glaces et des globes par l'argent. Il entre dans une foule d'applications dont quelques-unes méritent d'être citées.

1364. **Argenture sur verre.** — Il existe trois procédés d'étamage pour réfléchir les objets, mais l'ancien procédé, qu'on connaît sous le nom d'*étamage au mercure,* donne encore les meilleurs résultats. L'avantage des autres procédés, c'est d'éviter l'emploi du mercure.

1° *Etamage des glaces à l'argent.* Liebig a fait voir autrefois qu'en mettant de l'aldehyde en contact avec de l'azotate d'argent, on réduisait l'argent à l'état métallique brillant. L'essence de girofle, l'essence de cassia jouissent de la même propriété réductrice. Dans ces dernières années, M. Petitjean trouva le moyen de réduire l'azotate d'argent par l'acide tartrique en présence de l'ammoniaque, et d'appliquer le métal à l'argenture des glaces.

Pour argenter les glaces par ce procédé, on opère ainsi : on prépare deux liqueurs contenant les mêmes éléments. L'une s'obtient ainsi : on fait dissoudre 100 grammes d'azotate d'argent dans un demi-litre d'eau, on y ajoute 62 grammes d'ammoniaque, puis on filtre le liquide et on l'étend de 16 fois son poids d'eau, au moment de s'en servir, après y avoir introduit 7 gr. 5 d'acide tartrique en dissolution dans 30 centimètres cubes d'eau. L'autre

dissolution est identique à la première; seulement, au lieu de 7 gr. 5 d'acide tartrique, on en met 15. Cela fait, on nettoie les glaces ou le verre avec soin, parce que le succès de cette argenture dépend de la propreté; on frotte la glace avec de la potée d'étain délayée dans de l'eau, on enlève celle-ci à sec, puis on lave le verre à l'alcool et à l'eau distillée; enfin on place la glace sur une table de fonte à double fond, afin qu'on puisse la chauffer à la vapeur. Dans les laboratoires, on remplace la table par une marmite dans laquelle on chauffe de l'eau et on la recouvre avec la glace.

Lorsque celle-ci est horizontale, on verse dessus la première dissolution, de manière à faire une couche de deux millimètres d'épaisseur environ; on la chauffe pendant 15 à 30 minutes, l'argenture se produit. Dès que la teinte est uniforme, on verse de l'eau distillée sur la glace pour enlever l'excédant des produits, puis on applique une couche de la seconde dissolution et on recommence à chauffer la glace pendant 15 à 20 minutes; on lave de nouveau la glace à l'eau distillée et on la laisse sécher pendant 24 à 48 heures selon la saison. Pour mettre la couche d'argent à l'abri de l'air, on la badigeonne avec une peinture. Le grand inconvénient de ce procédé, c'est de noircir les mains; cependant, à l'aide d'une dissolution d'hyposulfite de soude, on peut toujours se débarrasser de l'argent qui s'attache aux doigts. L'avantage, au contraire, c'est de pouvoir argenter une glace en 24 heures, tandis que par l'étamage au mercure il faut 15 jours. Il y a cependant un défaut qu'il est nécessaire de reconnaître. Quand l'argent est réfléchi plusieurs fois, il présente un reflet jaunâtre, ce qui donne à la glace moins de blancheur que par l'ancien procédé. En outre, l'argent se sulfure facilement; si la peinture se détache, l'air colore la glace et fait tache noire.

2° *Argenture des ballons de verre.* Les ballons de verre s'argentent de la même manière : on remplit le ballon à froid de la liqueur, on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs jours, puis on fait écouler le liquide et on lave le ballon à l'eau distillée. Lorsque le verre est coloré en jaune, en bleu ou en rouge, on obtient des nuances très-variées. C'est à l'aide du même procédé qu'on argente les vases de verre à double paroi et les flambeaux à double fond.

1365. **Argenture au trempé.** — L'argenture au trempé, en usage pour blanchir l'argenterie, pour argenter les échelles de baromètre et de thermomètre, consiste à tremper le métal, qui est ordinairement du maillechort, dans une dissolution d'azotate d'argent rendue alcaline par du cyanure de potassium.

Pour blanchir l'argenterie, on la frotte avec une pâte formée de chlorure d'argent, d'oxalate de potasse et de crème de tartre à proportion variable. La crème de tartre et l'acide oxalique servent à décaper le métal et à réduire le sel d'argent.

1366. **Argenture galvanique.** — L'argenture galvanique remonte à 1840. Elkington en est regardé comme le premier auteur. Son procédé repose sur l'emploi des bains alcalins. Il consiste à suspendre au pôle négatif d'une pile le métal à argenter, ordinairement de maillechort, après l'avoir décapé, et à le plonger dans un bain d'argent. Pour la régularité du dépôt, on attache à l'autre pôle une lame d'argent qui se dissout à mesure que le métal se recouvre d'argent.

Le bain d'argent dont on se sert est fait de la manière suivante : on dissout par exemple 2 kilogrammes d'argent dans 6 kilogrammes d'acide azotique à 66° B., on évapore la dissolution et on fond l'azotate d'argent. Le plus habituellement, on fait usage de l'argent d'affinage, qui contient peu de cuivre. L'azotate d'argent est ensuite dissous dans 25 litres d'eau, on y ajoute 2 kilogrammes de cyanure de potassium dissous dans 10 litres d'eau, on décante la liqueur qui contient l'azotate de potasse formé, puis on mêle le cyanure d'argent produit avec une dissolution de cyanure de potassium. Le cyanure d'argent étant soluble dans un excès de cyanure de potassium, on obtient ainsi une dissolution alcaline qui sert à l'argenture. On étend enfin la liqueur de manière à faire 100 litres, et on la met dans une cuve en bois doublée de gutta-percha. Si l'on mettait le cyanure d'argent dans une cuve en bois simple, il y aurait réduction de l'argent.

1367. **Applications diverses.** — 1° *Encre à marquer le linge.* On mouille le linge que l'on veut marquer avec une dissolution formée de 8 parties d'eau, 1 de gomme arabique et 1 de cristaux de soude. On fait sécher le tissu, puis on trace dessus les caractères avec une dissolution composée de 2 parties d'azotate d'argent, 7 d'eau et 1 de gomme arabique; on colore la dissolution avec un peu d'encre de Chine.

Il faut écrire avec des plumes d'oie et non des plumes métalliques, qui réduiraient l'argent avant qu'il fût déposé sur le linge. On ne doit, pour la même raison, employer que des cachets en bois ou en argent. Les caractères faits avec cette encre résistent à la lessive, mais ils disparaissent dans une dissolution d'ammoniaque, de cyanure de potassium ou d'hyposulfite de soude.

2° *Teinture des cheveux.* — On a vendu longtemps sous le nom d'*eau de Chine,* d'*eau de Perse,* etc., une dissolution d'azotate d'ar-

gent pour teindre les cheveux en noir. Outre l'inconvénient de colorer la peau, l'azotate d'argent présente celui de casser les cheveux, d'engendrer des maladies et de teindre les cheveux en violet avant de leur communiquer la couleur noire.

3° *Applications à la médecine.* En médecine, l'azotate d'argent a été employé à l'intérieur comme tonique et antispasmodique, et en pilule contre l'épilepsie, la chorée; mais pris en excès, il donne à la peau une teinte ardoisée.

SULFATE D'ARGENT ($AgO,SO^3+HO=165$)

1368. **Préparation.** — On peut préparer ce sel en faisant fondre de l'argent dans de l'acide sulfurique concentré bouillant.

1369. **Propriétés.** — Le sulfate d'argent est blanc, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il cristallise en prismes rhomboïdaux. Comme ce sel est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, on peut le faire cristalliser, par le refroidissement, en petites aiguilles.

1370. **Usages du sulfate d'argent.** — Le sulfate d'argent joue un rôle important dans l'affinage de l'argent. Ainsi, lorsque dans la monnaie d'argent il y a un peu d'or, comme dans les pièces de 6 fr. d'autrefois, on a intérêt à séparer l'or de l'argent et du cuivre auxquels il est allié. Il suffit d'un gramme d'or par kilogramme d'argent pour qu'il y ait bénéfice à en faire la séparation. L'or valant 3 fr. 50 environ le gramme, et l'opération de l'affinage coûtant par kilogramme 0,85 au plus, on peut se rendre compte des avantages du procédé.

1371. **Problème sur la monnaie d'argent.** — *Etant donnée une monnaie contenant de l'argent, du cuivre et de l'or, séparer ces métaux et déterminer le poids de chacun d'eux.*

Dans un vase de platine ou de fonte on fait bouillir la monnaie d'argent avec de l'acide sulfurique concentré; l'argent se dissout et l'or se dépose, après un certain temps, sous forme d'une poussière fine légèrement rougeâtre; on la sépare par décantation. Pour avoir l'argent pur, on met la liqueur dans un grand vase avec des lames de cuivre; il se forme du sulfate de cuivre qui reste en dissolution, et on obtient un dépôt d'argent métallique à l'état de *chaux d'argent.* On décante la liqueur, on lave la chaux d'argent à l'eau bouillante, puis on comprime cette dernière et on la fait fondre pour l'avoir en masse. La liqueur contenant le sulfate de cuivre, évaporée, donne des cristaux. Il suffit de peser

la pièce de monnaie avant l'expérience et les produits après. Dans certaines usines, on traite jusqu'à 10,000 kilogrammes d'argent par ce procédé pour en retirer l'or et l'argent.

SULFURE D'ARGENT ($AgS = 124$)

1372. **Historique.** — Le sulfure d'argent naturel est le principal minerai d'argent ; il est noir ; on le produit dans les laboratoires en traitant un sel d'argent par l'hydrogène sulfuré ou en chauffant de l'argent avec du soufre. Ce sel est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque.

1373. **Usages du sulfure d'argent.** — Le sulfure d'argent fondu est assez mou pour servir d'empreinte de médaille ; il est rayé par l'ongle. C'est à la production de ce sulfure que sont dues les *eaux de Perse,* les *eaux de Chine,* qu'on vendait autrefois pour teindre en noir les cheveux. On formait une dissolution d'azotate d'argent, et au moment de l'appliquer on y a ajoutait de l'hydrogène sulfuré.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC LE BROME, LE CHLORE ET L'IODE

CHLORURE D'ARGENT ($AgCl = 203,5$)

1374. **Préparation.** — Il suffit de traiter une dissolution d'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique ou par du sel marin. Pour faciliter le dépôt de chlorure d'argent, on ajoute un peu d'acide azotique.

1375. **Propriétés du chlorure d'argent.** — Le chlorure d'argent est blanc, cailleboté, très-dense, sa densité est 5,552. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude. C'est à cause de cette propriété qu'on se sert en photographie de l'hyposulfite de soude pour enlever l'excès d'argent. Le chlorure d'argent se colore sous l'influence de la lumière. Récemment préparé, il est blanc ; mais exposé à la lumière, il devient violet et passe au violet noir. On constate cette propriété en étendant à l'aide d'un pinceau une couche de chlorure d'argent sur du papier. Si l'on abrite une portion de la couche tandis que l'autre est exposée à la lumière,

celle-ci se colore en noir et l'autre reste blanche; l'action de la lumière n'est que superficielle. A l'état sec, le chlorure d'argent fond à 260° environ. Quand il est froid, il se prend en masse ductile ressemblant à de la corne. De là le nom de *lune cornée* que les anciens lui avaient donné, parce que l'argent était consacré à la lune.

1376. **Usages du chlorure d'argent.** — Le chlorure d'argent sert surtout en photographie. Dans les arts on profite de la propriété qu'il possède d'être réduit par les alcalis, pour en retirer de l'argent métallique. Par exemple, quand on chauffe dans un creuset 100 parties de chlorure d'argent avec 20 parties de chaux et 4 de charbon en poudre, on obtient un culot d'argent qu'on sépare de la gangue par des lavages. Le chlorure d'argent se dissolvant en quantité appréciable dans l'eau salée, on pourrait toujours en précipiter l'argent à l'état métallique, en y plongeant une lame de zinc ou de fer.

BROMURE D'ARGENT ($AgBr = 188$)

1377. **Préparation.** — On traite une dissolution d'azotate d'argent par du bromure de potassium, il se fait un précipité caséeux jaunâtre à la lumière ordinaire, mais blanc à la lumière artificielle.

Le bromure d'argent est insoluble dans les acides, mais il est soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

1378. **Usages du bromure d'argent.** — Le bromure d'argent est employé en photographie; il est plus impressionnable à la lumière que le chlorure d'argent.

IODURE D'ARGENT ($AgIo = 235$)

1379. **Préparation.** — On traite une dissolution d'azotate d'argent par de l'iodure de potassium; on obtient un précipité blanc d'iodure d'argent.

1380. **Propriétés.** — L'iodure d'argent ressemble aux deux corps précédents; ce qui le distingue du chlorure d'argent, c'est qu'il est insoluble dans l'ammoniaque et soluble dans l'iodure de potassium.

1381. **Usages de l'iodure d'argent.** — On l'emploie en photographie, parce qu'il est très-sensible à la lumière.

CYANURE D'ARGENT ($AgCy = 134$)

1382. **Préparation.** — On l'obtient en versant du cyanure de potassium dans une dissolution d'azotate d'argent; on a un précipité de cyanure d'argent soluble dans un excès de cyanure de potassium.

1383. **Usages.** — Le cyanure d'argent joue un grand rôle dans l'argenture galvanique.

FULMINATE D'ARGENT

1384. **Préparation.** — On prépare le fulminate d'argent en dissolvant de l'argent dans de l'acide azotique et en y ajoutant de l'alcool, le fulminate se précipite. Pour le succès de l'opération : on fait dissoudre, par exemple, une pièce de 0,50 dans 45 grammes d'acide azotique à 66° B. On y ajoute peu à peu 60 grammes d'alcool à 85°, et on chauffe doucement le mélange; si l'on chauffait trop, le fulminate disparaîtrait. On laisse reposer la liqueur, il se fait un dépôt qui, lavé, donne le fulminate. Pour 1 gramme d'argent on peut avoir 1 gramme de fulminate.

1385. **Propriétés du fulminate d'argent.** — Le fulminate est blanc; il détone par la chaleur, par la percussion et par le contact de l'acide sulfurique concentré ou des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

1386. **Usages du fulminate d'argent.** — Le fulminate d'argent pourrait servir pour les amorces fulminantes, comme le fulminate de mercure ; cependant on n'en fait guère usage que pour les pétards, les pois fulminants et les divers jouets fulminants, qui sont toujours dangereux à manier.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT

Les sels d'argent sont incolores, à moins que l'acide ne soit coloré. En contact avec une matière organique, ils finissent toujours par être réduits à l'état métallique en présence de la lumière. Le meilleur caractère pour reconnaître un sel d'argent en dissolution, c'est le précipité blanc qu'il forme avec l'acide chlorhydrique ou une dissolution de sel marin.

Si l'on verse, en effet, de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium dans une dissolution d'un sel d'argent, on a un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

Les sels d'argent donnent avec les arséniates solubles un précipité rouge-brique.

Les chromates donnent également un précipité rouge-brique.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent en noir les sels d'argent, et le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Une lame de fer, de cuivre, de plomb, précipite l'argent de ses dissolutions.

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE

L'argent n'est jamais employé à l'état pur, parce qu'il n'aurait pas assez de consistance. C'est avec le cuivre qu'on fait les alliages d'argent.

Les alliages les plus connus sont :

1° *L'alliage monétaire,* contenant 90 d'argent et 10 de cuivre. Cet alliage porte le nom d'alliage à $\frac{900}{1000}$, parce que sur 1000 parties il y a 900 d'argent ou de fin et 100 de cuivre. La loi tolère une perte en plus ou en moins de 3 pour 1000 de fin.

2° *L'alliage propre à l'orfévrerie,* c'est-à-dire celui qui sert pour la fabrication de la vaisselle d'argent. Cet alliage contient 950 d'argent et 50 de cuivre. Il y a une tolérance de $\frac{5}{1000}$ en dessous du titre.

3° *L'alliage propre à la bijouterie,* qui contient 800 d'argent et 200 de cuivre. La tolérance au-dessous de ce titre est de $\frac{5}{1000}$.

1387. **Propriétés des alliages d'argent.** — Les alliages d'argent sont sans action sur l'air, soit sec, soit humide; mais ils ont rarement l'éclat de l'argent; pour leur donner cet éclat, on fait subir à l'alliage le *blanchiment,* qui consiste à chauffer la pièce au rouge sombre, à la plonger dans de l'acide azotique étendu ou de l'acide sulfurique. Par ce procédé on enlève un peu de cuivre à l'alliage.

1388. **Fabrication de la monnaie d'argent.** — Pour fabriquer la monnaie d'argent, on fait fondre dans une bassine de fonte un mélange de 90 parties d'argent et 10 de cuivre; on coule ensuite l'alliage dans une lingotière plate, puis on lamine les lames et on les découpe en ronds ou *flancs* d'argent; enfin, à l'aide du balancier on leur donne la forme et l'empreinte voulue.

Lorsqu'on coule un alliage d'argent, on n'obtient jamais un métal uniforme, il y a toujours des parties qui contiennent plus d'argent les unes que les autres; c'est à cause de cela qu'on est obligé de faire l'essai des monnaies avant de les livrer au commerce.

ANALYSE D'UN ALLIAGE D'ARGENT ET DE CUIVRE

Pour déterminer la quantité d'argent contenu dans un alliage, on peut employer deux procédés, savoir le *procédé par la voie sèche* ou la *coupellation* et le *procédé par la voie humide.*

1389. **Procédé par la voie sèche ou coupellation.** — Le procédé par la coupellation est fondé sur ce fait que, quand on soumet à l'action de la chaleur un alliage composé d'argent et d'un ou de plusieurs métaux oxydables, ceux-ci passent à l'état d'oxydes et l'argent reste libre; si l'expérience se fait à une température élevée, en présence d'un métal qui, en s'oxydant, puisse couler à travers un vase poreux, entraînant avec lui les autres métaux, l'argent se trouve séparé. Le métal auxiliaire qu'on emploie est le plomb, et le vase poreux dont on fait usage est une coupelle en os calciné.

1390. **Fourneau de coupelle.** — La coupellation s'exécute dans un fourneau appelé *fourneau de coupelle,* composé de 3 parties superposées (fig. 181). La partie inférieure C comprend la grille et le cendrier; la partie intermédiaire A, appelée *laboratoire,* renferme une enveloppe à demi-cylindrique appelée *moufle,* fermée d'un côté totalement. Cette moufle est maintenue par des pièces appelées talons; elle peut être entourée par le combustible. C'est dans cette moufle que l'on place les coupelles en os calcinés qui contiennent les alliages à essayer. Au dessus se trouve le dôme B, que l'on surmonte ordinairement d'un tuyau en tôle T pour activer le tirage. Ce fourneau est chauffé au coke ou au charbon de bois.

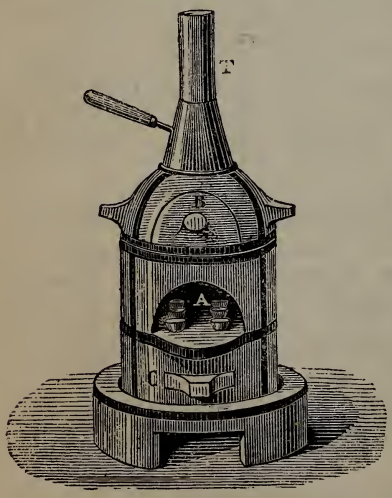

Fig. 181.

La moufle porte des fentes latérales qui permettent à l'air chaud de circuler à l'intérieur.

1391. **Opération de la coupellation.** — On commence par chauffer la moufle au rouge, et on y introduit alors peu à peu les coupelles avec le métal. S'il s'agit, par exemple, d'analyser une pièce de monnaie de 0,20, on introduit dans la coupelle en os 8 à 10 grammes de plomb pauvre, qui est le plus pur, et on place celle-ci dans la moufle. Lorsque le plomb commence à s'oxyder, on ajoute la pièce de monnaie coupée en petits morceaux, après l'avoir pesée et l'avoir enveloppée d'un peu de papier. Peu à peu, le papier brûle et produit du charbon qui réduit l'oxyde de plomb; bientôt l'alliage se dissout, le cuivre contenu dans l'argent s'oxyde, et le plomb, qui coule comme de l'huile à travers la coupelle, l'entraîne avec lui. Il faut 10 minutes, un quart d'heure pour que l'opération s'exécute bien. Lorsque le bouton métallique devient lumineux, c'est-à-dire lorsqu'il prend les couleurs de l'arc-en-ciel, une lumière apparaît, il se produit ce qu'on appelle un *éclair*, l'opération est considérée alors comme terminée, on ramène peu à peu la coupelle à la partie antérieure pour la laisser refroidir, puis on l'enlève et on détache le bouton d'argent avec une pince. On le comprime, on le brosse et on le pèse. S'il n'y a pas eu de projection d'argent, c'est-à-dire si l'alliage n'a pas *roché,* le bouton représente la quantité d'argent contenue dans l'alliage. La différence entre son poids et le poids de la pièce avant l'essai représente le poids du cuivre. Lorsqu'on fait une analyse, il faut prendre plusieurs précautions. D'abord on ne doit opérer que sur un gramme ou deux, en ayant soin de couper la pièce de manière à avoir des morceaux de toutes les parties. Une pièce d'argent doit contenir 900 milligrammes d'argent par gramme d'alliage. La loi tolère de 899 milligrammes de fin à 902; mais on doit refondre les pièces qui contiennent moins de 898 milligrammes et plus de 902 milligrammes d'argent. Quand l'essai est bien fait, le bouton doit adhérer faiblement à la coupelle lorsqu'elle est encore rouge; il doit avoir une surface brillante légèrement déprimée au centre, le pourtour doit être tranchant; si le métal a roché, le bouton présente une sorte de végétation, il y a perte. Pour éviter le rochage, il faut, lorsqu'on aperçoit, à la fin de l'opération, les bandes irisées à la surface, rapprocher la coupelle de l'ouverture du four d'une manière progressive.

La quantité de plomb à employer dépend de l'alliage. Par un essai préliminaire on peut reconnaître approximativement le titre d'un alliage, et alors, en consultant une table connue des essayeurs, on sait la quantité de plomb qu'il faut exactement employer.

1392. **Procédé par la voie humide.** — L'essai par la voie sèche ne fournit pas un titre exact, on a besoin de recourir à une table où sont représentés les titres vrais et les titres fictifs; à cause des déchets, il faut toujours mettre plus d'argent dans l'alliage que le titre ne l'exige. Vers 1830, les directeurs de l'hôtel des Monnaies de Paris se plaignaient de ce que, pour obtenir le titre de $\frac{900}{1000}$, ils étaient forcés de faire une fonte à $\frac{904}{1000}$. Effectivement, les monnaies faites avant 1830 sont au titre de $\frac{904}{1000}$. Une commission constata, après analyse exacte, que les monnaies rejetées étaient supérieures au titre réelle de 2 à 4 millièmes. C'est dans ces circonstances que Gay-Lussac imagina le procédé par la voie humide aujourd'hui en usage journellement à la Monnaie. Ce procédé donne une garantie à un quart de millième près.

Le procédé repose sur l'insolubilité du chlorure d'argent et sur la facilité avec laquelle le précipité se rassemble lorsqu'on ajoute à la liqueur un peu d'acide azotique.

Pour faire un essai d'argent, on s'appuie sur les équivalents chimiques qui expriment la quantité d'argent qui peut être précipitée par une liqueur donnée de chlorure de sodium. Par exemple, l'équivalent de l'argent étant 108, celui du chlorure de sodium 58,5; si l'on veut, avec ces données, précipiter 1 gramme d'argent, en appelant x le chlorure de sodium cherché, on fera le rapport suivant :

$$\frac{108}{1} = \frac{58,5}{x},$$

ce qui veut dire : si 108 représente 1 gramme, que représente 58,5. D'où $x = 0,5417$. Par conséquent, pour précipiter 1 gramme d'argent, il faut 0 gr. 5417 de chlorure de sodium. Ceci posé, supposons que l'on veuille préparer une dissolution de chlorure de sodium dont 100 centimètres cubes précipitent un gramme d'argent pur, il faudra par litre de liqueur 5 gr. 417 de chlorure de sodium. Si l'on veut 100 litres de cette liqueur, il faudra 541 gr. 7 de chlorure de sodium pur. Dans la pratique on se sert du sel marin ordinaire, attendu que les sels étrangers ne nuisent pas.

1393. **Liqueur normale, liqueur décime.** — 1° *Liqueur normale.* Voici comment on prépare la *dissolution normale du sel marin :* dans de l'eau de rivière on met une quantité de sel marin plus considérable qu'il n'en faut pour que la dissolution renferme 300 grammes de sel par litre. On filtre la liqueur et on fait évaporer quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle con-

tient. On étend alors la liqueur de manière qu'il y ait 5 gr. 417 de chlorure de sodium pur par litre.

On pèse 1 gramme d'argent pur, on le dissout dans de l'acide azotique, et on voit si 100 centimètres cubes de la liqueur précipitent le gramme d'argent pur. S'il restait encore du chlorure de sodium sans emploi, on ajouterait de l'eau à la liqueur; si la liqueur n'était pas assez salée, on mettrait du sel. En pratique, ces tâtonnements ne sont pas nécessaires, il est facile d'avoir des résultats exacts sans avoir une liqueur qui précipite exactement un gramme d'argent.

2° *Liqueur décime.* On se sert de la liqueur normale pour faire la liqueur décime. Pour cela, on introduit dans une carafe jaugée 100 centimètres cubes de la dissolution, et on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'on ait un litre d'eau salée. 100 centimètres cubes de cette liqueur précipitent 1 décigramme d'argent, 1 centimètre cube de cette dissolution précipite donc exactement 1 milligramme d'argent.

On fait aussi une liqueur décime avec 1 gramme d'argent dissous dans de l'acide azotique étendu d'eau jusqu'à ce qu'on ait un litre. Chaque centimètre cube de cette dissolution est précipité par un volume égal de sel marin. C'est avec ces trois liqueurs qu'on exécute un essai.

3° *Essai pratique.* Supposons que l'on veuille analyser une pièce de monnaie fausse dont une analyse par voie sèche a indiqué le titre de 897 milligrammes d'argent.

A l'aide de l'égalité suivante on saura exactement quel est le poids de la pièce qu'il faudra prendre pour opérer sur 1 gramme d'argent pur. Appelons x ce poids, il vient :

$$\frac{897}{1000} = \frac{1}{x}, \text{ d'où } x = 1 \text{ gr. } 115.$$

On pèse donc 1 gr. 115 de cet alliage et on le dissout au bain-marie dans 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique à 32° B. A l'aide d'un soufflet terminé par un tube de verre, on chasse du flacon les vapeurs nitreuses. Ensuite on fait couler 100 centimètres cubes de la *liqueur normale* dans ce flacon, en ayant soin d'agiter le mélange et de laisser faire le dépôt. Lorsque la liqueur normale ne donne plus de précipité, on y verse de la *dissolution décime,* c'est-à-dire de la liqueur dont chaque centimètre cube précipite 1 milligramme d'argent; on tâtonne ainsi jusqu'à ce qu'on n'ait plus de louche. Si, par exemple, pour précipiter tout l'argent contenu dans la liqueur, il a fallu 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gr. d'argent pur, 2 cc. 5 de liqueur décime salée

représentant 2 milligr. 5 d'argent, on dira que l'alliage soumis à l'analyse renferme 1 gr. 0025 d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, en appelant x le titre, on posera le rapport suivant :

$$\frac{1,115}{1,0025} = \frac{1000}{x}, \text{ d'où } x = 0,899.$$

La pièce de monnaie était au titre de $\frac{899}{1000}$. A l'hôtel des Monnaies il existe des appareils qui simplifient l'analyse. Il y a aussi des précautions de pratique qu'il serait trop long d'indiquer.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT

L'argent se rencontre surtout à l'état de sulfure. L'argent rouge est le minerai le plus abondant; il est associé à du sulfure d'antimoine et à du sulfure d'arsenic. L'Europe est pauvre en minerai d'argent, il n'y a guère qu'à Freyberg en Saxe et dans l'Espagne qu'on exploite le minerai d'argent. C'est en Amérique, au Mexique, au Chili et au Pérou que l'on extrait le plus d'argent.

Il existe deux méthodes pour avoir l'argent, reposant sur la propriété qu'a le mercure de dissoudre le métal devenu libre et de s'en séparer ensuite par la chaleur. La première méthode porte le nom de *méthode saxonne*, elle est employée à Freyberg en Saxe; la seconde, dite *méthode américaine*, est surtout en usage dans l'Amérique.

1° *Méthode saxonne.* A Freyberg en Saxe on exploite un sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer et d'autres sulfures mêlés d'une gangue saline et terreuse. Dans cet état, l'argent ne produirait pas d'amalgame; il faut commencer par le transformer en chlorure d'argent. On mêle le minerai pulvérisé avec une quantité convenable de sel marin, puis on grille le tout dans un four à réverbère. Les métaux étrangers tels que le cuivre, le plomb, l'antimoine, le sodium se transforment par le grillage en sulfates, en oxydes et en chlorures, et presque tout le sulfure d'argent se convertit en chlorure. Après le grillage, on passe la matière au crible, puis on la pulvérise dans des moulins analogues aux moulins à farine. Cette poudre est ensuite mise dans des tonneaux portant un axe horizontal, avec de l'eau et des morceaux de fer. Par un mouvement de rotation que l'on imprime à ces tonneaux pendant plusieurs heures, on finit par réduire le chlorure d'argent. Lorsque la masse a une consistance convenable, on ajoute du mercure, il se fait un amalgame, et on fait de nouveau tourner les tonneaux pendant 18 heures environ. On les remplit alors presque entièrement d'eau, puis on les fait tourner plus

lentement pour rassembler le mercure. On retire le mercure des tonneaux, et on laisse déposer les boues. Cette matière pâteuse est mise dans des sacs de toile qu'on comprime ensuite de manière à enlever l'excédant du mercure, enfin on distille l'amalgame pour en retirer l'argent. La distillation s'exécute dans un appareil en fer présentant la forme d'une chandelle tenant des coupes de distance en distance. On met l'amalgame sur les coupes qui forment étage, et on recouvre le tout d'une cloche en fonte que l'on chauffe extérieurement. Le mercure se volatilise et vient tomber dans l'eau, tandis que l'argent reste sur les coupes, on le fond ensuite. Si l'argent était à l'état de chlorure, comme ce dernier est soluble dans l'ammoniaque, il suffirait de dissoudre dans l'ammoniaque le minerai grillé, puis de sursaturer la liqueur par de l'acide chlorhydrique ; on obtiendrait ainsi un chlorure d'argent insoluble. On chaufferait alors le chlorure dans un creuset avec du carbonate de soude ou avec de la craie et du charbon, de cette manière on produirait un chlorure soluble dans l'eau et de l'argent métallique. Cette méthode est employée pour retirer l'argent contenu dans les cendres des orfévres.

2° *Procédé américain.* En Amérique, où l'argent se trouve quelquefois à l'état natif, mais le plus souvent à l'état de sulfure, on emploie un procédé d'amalgamation qui exige peu de combustible, à cause de la rareté de ce dernier. Au Mexique, au Chili, au Pérou on ne pourrait pas, dans l'état actuel, faire usage d'un autre procédé. On lave le minerai, on le broie, on le pulvérise, en un mot on le *bocarde,* puis on le tamise, et on en étend, sur une aire dallée en pierre, une couche de 500 à 600 quintaux ; on ajoute de l'eau, et environ 2 à 5 pour cent du poids du minerai en chlorure de sodium. La matière ainsi préparée est piétinée par des chevaux pendant plusieurs jours. Lorsque le mélange est parfaitement homogène, on ajoute à la *tourte,* comme on l'appelle, peu à peu du mercure et un demi pour cent environ de pyrite cuivreuse désignée sous le nom de *magistral.* Cette pyrite est préalablement grillée, de manière à la convertir en sulfate. Le mercure se dissémine dans toute la matière. On corrige les doses par tâtonnements. Si le magistral est en excès, on introduit de la chaux éteinte pour en neutraliser l'effet. L'opération dure de 2 à 3 mois. On délaye ensuite le mélange dans de l'eau, puis on sépare l'amalgame qui se rassemble au fond. On le met dans des sacs de coutil que l'on comprime pour en extraire l'excès de mercure. On a ainsi un amalgame solide que l'on distille dans des cornues de fonte, le mercure se volatilise, l'argent reste.

Ce procédé exige beaucoup de mercure. La presque totalité du mercure du commerce est employée à l'extraction de l'argent. Pour retirer 1 kilogramme d'argent il faut employer 7 à 8 kilogrammes de mercure, et on en perd 1 kil. 300 environ par kilogramme d'argent obtenu.

1394. **Théorie du procédé américain.** — La théorie du procédé est compliquée à cause de la multitude de métaux que le minerai renferme. On admet que par suite du contact du chlorure de sodium et du sulfate de cuivre ou du *magistral,* il se forme du sulfate de soude et du bichlorure de cuivre. Ce dernier, à son tour, au contact de l'argent produirait du chlorure d'argent et du protochlorure de cuivre, lequel est soluble dans le sel marin en dissolution. En présence donc du sulfure d'argent le chlorure de cuivre produit une réaction et engendre du chlorure d'argent et du sulfure de cuivre. L'opération paraît consister à amener tout l'argent à l'état de chlorure. Une fois le chlorure obtenu, il suffit de le dissoudre un peu à la faveur du sel marin, et de faire agir le mercure sur cette dissolution; on engendre du chlorure de mercure et l'argent se trouve à l'état d'amalgame.

OR (Au = 98.2)

1395. **Historique.** — L'or est un métal connu de toute antiquité; comme monnaie, il est la base des échanges; c'est le seul métal qui puisse réellement mériter le nom de *métal précieux.* Il est en effet l'un des moins altérables et l'un des plus beaux. L'or existe le plus souvent à l'état de pureté; il n'en est pas ainsi des autres métaux. Ce qu'on appelle de l'or natif est ordinairement de l'or allié à un peu d'argent; quelquefois on le rencontre avec d'autres métaux. Les sulfures de fer, de cuivre, de plomb, d'antimoine l'accompagnent presque toujours dans les filons quartzifères; mais les matières étrangères qui sont avec lui sont en quantité si minime qu'on le considère comme pur. C'est principalement dans les terrains primitifs et dans les terrains d'alluvion ou de transport qu'on rencontre l'or. En Californie il existe dans les filons quartzeux. Lorsqu'on trouve de l'or dans les sables provenant de la décomposition des roches, c'est à l'état de paillettes ou de petits grains. Si les grains sont assez considérables, on leur donne le nom de *pépites.* Pendant longtemps le Brésil a été le seul pays qui fournisse de l'or. Il y a cent ans, les monts Ourals et la Russie d'Asie donnaient beaucoup d'or; actuelle-

ment la Californie, l'Australie, le Mexique, le Chili sont les pays qui en livrent le plus au commerce.

Ordinairement la présence de l'or dans une contrée indique la stérilité. En France, il existe beaucoup de rivières telles que le Rhin, le Rhône, l'Indre, l'Ariége, etc., qui charrient de l'or, mais en quantité trop faible pour être exploitée avec avantage. Le travail de l'or exige d'ailleurs une main-d'œuvre si considérable que souvent on renonce à son exploitation à cause du prix de revient.

1396. **Propriétés physiques de l'or.** — L'or a un éclat inaltérable à l'air; il paraît jaune rougeâtre. Sa couleur peut aller jusqu'au cramoisi très-foncé, lorsqu'on lui fait réfléchir plusieurs fois la lumière. L'or doit être regardé comme un métal précieux : en effet, pour qu'un métal soit réellement précieux, il faut qu'il soit fusible, volatil et inattaquable; or l'or fond à une température suffisamment élevée pour ne pas couler trop vite. Son point de fusion est 1100° environ. On fond de l'or sur un morceau de chaux vive à la flamme du chalumeau à gaz, en un instant on produit un globule d'or brillant. L'or est volatil; sa vapeur est violette, mais elle n'est pas altérable. A l'état de pureté, l'or est si malléable qu'on ne peut l'employer industriellement; il faut toujours le combiner avec un peu de cuivre pour lui donner de la consistance. C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux. Par le battage on réduit une lame d'or en feuilles excessivement minces. Pour cela, on place des lames d'or entre des feuilles de baudruche, on en fait un livre et on frappe dessus jusqu'à ce que les lames soient arrivées à la minceur voulue. Cette industrie constitue le métier de *batteur d'or*. On obtient aujourd'hui par ce procédé des feuilles de 1 cent-millième de millimètre d'épaisseur, c'est-à-dire qu'il faudrait 100,000 de ces feuilles pour faire un millimètre. La ductilité de l'or n'est pas moins remarquable; avec 1 gramme d'or on fait des fils de 3 kilomètres 1 quart de long. La densité de l'or est 19,5; c'est la plus forte après celle du platine.

1397. **Propriétés chimiques de l'or.** — L'or est inaltérable aux agents atmosphériques et à la plupart des agents chimiques. Par exemple l'air, l'eau, l'hydrogène sulfuré sont sans action sur l'or, tandis que tous les autres métaux, excepté le platine, s'altèrent plus ou moins à l'air. Les acides les plus énergiques tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, pris isolément, sont sans action sur l'or. Les corps qui dissolvent l'or sont le chlore, le brome et l'eau régale, qui est le dissolvant de l'or par excellence. Quand on met de l'or en contact avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, l'or ne disparaît

pas; mais si l'on mêle les deux liquides, l'or est dissous immédiatement. Dans cette réaction il se dégage des vapeurs nitreuses et du chlore qui agit sur le métal.

Il y a près d'un siècle, on se demandait comment les Hébreux avaient pu dissoudre le veau d'or, puisqu'ils ne connaissaient pas l'eau régale. Le problème, qui paraissait insoluble alors, est aujourd'hui facile à résoudre. L'or n'est pas attaqué par le soufre, par l'acide sulfhydrique, mais il l'est par le *foie de soufre,* qui est du bisulfure de potassium ; or les anciens connaissaient ce composé.

1398. **Valeur de l'or.** — L'or est pris pour unité dans la valeur des métaux. Avant la découverte de l'Amérique, une livre d'or équivalait à 10 livres d'argent. Plus tard, une livre d'or devint équivalente à 15 livres d'argent. En 1793, les valeurs de l'or et de l'argent changèrent tout à fait. Jusque-là on avait toujours regardé ces métaux comme ayant une valeur constante. Aujourd'hui, 1 kilog. d'or vaut 3450 fr. environ, et 1 kilog. d'argent 220 fr. Ce qui fixe la valeur de l'or, c'est le mercure. Dès que ce dernier, qui coûte de 7 fr. à 7 fr. 50 le kilog., perdra de sa valeur, l'or, qui équivaut à 15 fois l'argent, diminuera de prix.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE

Il existe deux oxydes d'or correspondant aux deux chlorures, savoir : un *protoxyde d'or* Au^2O ou sous-oxyde, analogue au protochlorure d'or, et un *sesquioxyde d'or* Au^2O^3, appelé *acide aurique,* correspondant au perchlorure d'or. Ces deux oxydes abandonnent leur oxygène à 150°. Le protoxyde d'or est même si instable qu'il semble ne pas exister. Cependant il fait partie de combinaisons assez stables.

1399. **Préparation de l'hyposulfite de soude et d'or.** — Ce composé, appelé *sel de Fordos et Gélis,* du nom des inventeurs, est employé en photographie pour donner une teinte plus vive aux images. On l'obtient en chauffant une dissolution d'hyposulfite de soude concentré et de perchlorure d'or, à l'état neutre autant que possible; il se forme un hyposulfite d'or et de soude qu'on précipite en y ajoutant de l'alcool. Pour le purifier, on le dissout de nouveau dans l'eau et on le précipite par l'alcool.

1400. **Propriétés de l'hyposulfite de soude et d'or.** — Ce sel est incolore, sa saveur est sucrée. En dissolution dans l'eau, il ne laisse pas précipiter l'or par les réactifs ordinaires. Par exemple, le sulfate de protoxyde de fer, le protochlorure d'étain ne le

précipitent pas. Si un précipité se formait, il suffirait d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique pour le faire disparaître. Ce sel se décompose par la chaleur; et sous l'influence de certains métaux, l'or serait précipité.

1401. — **Usages de l'hyposulfite de soude et d'or.** — En photographie, l'hyposulfite de soude et d'or est employé à la dose d'un gramme dissous dans un litre d'eau, pour renforcer les épreuves.

ACIDE AURIQUE ($Au^2O^3 = 204,4$)

1402. **Préparation.** — On peut avoir l'acide aurique libre en chauffant une dissolution de chlorure d'or avec de la magnésie, il se fait un aurate de magnésie insoluble dans l'eau. Quand on traite ce précipité par un peu d'acide azotique, on obtient de l'acide aurique sous forme d'une poudre jaune. Si l'on chauffait trop le précipité, on le décomposerait en or métallique et en oxygène.

1403. **Propriétés de l'acide aurique.** — Le sesquioxyde d'or est un véritable acide; il joue un rôle dans la dorure galvanique, parce que dans ce genre de dorure on fait usage d'une dissolution d'or alcaline qui n'attaque pas le bronze. Lorsqu'on traite une dissolution de chlorure d'or par de la potasse, on n'a pas de précipité d'oxyde d'or, parce que l'aurate d'or qui se forme est soluble dans l'eau. Le précipité qui se produit au bout d'un certain temps provient de la réduction du sel d'or à cause des matières organiques que contient la potasse; mais la réaction est secondaire.

L'oxyde d'or en contact avec l'ammoniaque forme de l'ammoniure d'or qui devient explosible au moindre choc. Comme l'oxyde d'or sert en photographie, lorsqu'on en prépare on doit toujours l'essayer par la percussion ou le chauffer un peu afin d'être certain qu'il ne contient pas d'or fulminant.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CHLORE

L'or forme avec le chlore deux chlorures, savoir le protochlorure d'or Au^2Cl ou *sous-chlorure d'or*, et le *sesquichlorure d'or* Au^2Cl^3 ou *perchlorure*. Ce dernier est le plus important des deux sels.

SESQUICHLORURE D'OR ($Au^2Cl^3 = 302,9$)

1404. **Préparation.** — On pourrait combiner directement l'or avec le chlore; mais le plus ordinairement on obtient le sesquichlorure d'or en traitant l'or par l'eau régale. Lorsqu'on met des feuilles d'or dans de l'acide azotique, le métal n'est pas attaqué; il ne l'est pas plus dans l'acide chlorhydrique; mais si l'on mêle les deux liquides, l'or se dissout presque immédiatement. Généralement on met 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 d'acide azotique concentré pour faire le chlorure d'or. La chaleur favorise la réaction. On évapore complétement la liqueur et on obtient des cristaux jaunes de sesquichlorure d'or qui deviennent bruns lorsque l'excès de chlore a été chassé par la chaleur. Si l'on chauffait trop, on aurait de l'or divisé.

On pourrait dissoudre l'or en plongeant des feuilles d'or dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'azotate de potasse, en ayant soin d'ajouter un excès d'acide chlorhydrique. On emploie aussi un mélange de sel marin et d'acide azotique. Ces corps constituent en réalité de l'eau régale.

Pour décaper l'or on fait usage du dernier procédé.

1405. **Propriétés du sesquichlorure d'or.** — Le sesquichlorure d'or est un sel déliquescent très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel peut se combiner avec d'autres chlorures et former des chlorures doubles cristallisables. Par exemple, un mélange d'une dissolution de chlorure d'or et de chlorure de potassium donne par l'évaporation un chlorure double d'or et de potassium employé en médecine et en photographie.

1406. **Usages du sesquichlorure d'or.** — Le chlorure d'or sert dans la photographie; c'est avec lui qu'on fait le *précipité pourpre de Cassius*, si nécessaire dans la peinture sur porcelaine et sur verre. Autrefois on faisait usage en médecine d'une dissolution de chlorure d'or dans l'éther sous le nom *d'or potable.* On emploie encore le chlorure d'or pour dorer les métaux par un procédé galvanique.

1407. **Préparation du pourpre de Cassius.** — Le procédé de préparation du pourpre de Cassius varie beaucoup selon les ateliers; mais toutes les recettes connues reviennent à celle-ci : faire une dissolution d'or, l'étendre d'eau et la mélanger avec une dissolution formée de protochlorure d'étain et de bichlorure. A Sèvres on prépare de la manière suivante le précipité pourpre de

Cassius : on dissout un demi-gramme d'or dans une eau régale composée de 16 parties d'acide chlorhydrique ordinaire et de 8 d'acide azotique à 36° B. On étend la dissolution de 14 litres d'eau. Cela fait, on dissout dans de l'eau régale 3 grammes d'étain pur bien laminé, et on étend la liqueur de trois fois son volume d'eau à la température ordinaire; enfin on verse goutte à goutte la dissolution d'étain sur le chlorure d'or, ce qui donne le précipité pourpre. On le laisse reposer et on le lave à l'eau bouillante. Pour l'appliquer sur porcelaine ou sur verre, afin de produire des tons roses, des tons carminés et violacés, on le mêle avec de l'essence de térébenthine.

1408. **Composition chimique du pourpre de Cassius.** — La composition chimique du précipité pourpre n'est pas bien établie; on pourrait croire que dans ce composé l'or est à l'état de grande division comme dans les verres pourprés, les verres rouges, les verres groseilles. Cependant une expérience prouve qu'il n'en est pas ainsi; car si on broie le précipité pourpre avec du mercure, on ne fait pas un amalgame d'or. On admet généralement que le pourpre de Cassius est un stannate de sous-oxyde d'or, mêlé à un stannate d'étain ayant pour formule $Au^2O,SnO^2+SnO,SnO^2+4HO$.

FULMINATE D'OR

1409. **Préparation.** — Lorsqu'on mêle une dissolution de chlorure d'or avec de l'ammoniaque, on obtient un précipité jaune qui se décompose, à une température peu élevée, avec explosion. Une parcelle de ce précipité chauffé sur une lame de cuivre à 140° détone avec violence. L'or fulminant paraît être une combinaison d'acide aurique et d'ammoniaque AzH^4,O,Au^2O^3.

1410. **Usages du fulminate d'or.** — Le fulminate d'or est employé dans l'art céramique, parce qu'en se décomposant par la chaleur il donne de l'or métallique qui colore le verre en pourpre.

CARACTÈRES DES SELS D'OR

Les sels d'or ne sont pas précipités par la potasse.

L'hydrogène sulfuré donne avec les sels d'or un précipité à l'état de sulfure insoluble dans un excès de réactif. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite également les sels d'or, mais un excès dissout le précipité.

Le sulfate de protoxyde de fer précipite l'or à l'état métallique.

Le sulfate ferreux devient du sulfate ferrique. La réaction est caractéristique.

Quand on fait bouillir un sel d'or dans un ballon avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate de potasse, l'or adhère aux parois. On peut dorer des vases de cette manière ; mais, pour le succès de l'opération, il faut que l'ébullition dure très-longtemps.

APPLICATIONS DE L'OR

L'or allié au cuivre sert principalement pour fabriquer la monnaie d'or et les bijoux. A l'état de poudre il est employé pour dorer la porcelaine et la poterie. L'or en poudre s'obtient en précipitant une dissolution d'or par le sulfate de protoxyde de fer ou par l'azotate de protoxyde de mercure. L'or obtenu par le premier réactif donne une dorure plus solide, mais plus chère ; celui préparé par le second est particulièrement employé à Paris, parce qu'il est à meilleur marché ; mais il donne une dorure beaucoup moins solide. A Sèvres, on n'emploie que l'or précipité par le sulfate de fer.

1411. **Dorure.** — La dorure peut s'exécuter par différents procédés. Lorsqu'on veut dorer sur bois, on applique d'abord dessus un vernis gommeux, puis on dépose des feuilles d'or à l'aide d'un pinceau. Si l'on veut dorer sur métaux, on fait usage du procédé de *dorure au trempé* ou de celui de *dorure galvanique.*

1° *Dorure au trempé.* — Il y a 25 à 30 ans on dorait tout avec l'amalgame d'or. Pour cela, on recouvrait les pièces de bronze, de laiton, de cuivre, d'un amalgame d'or, et on faisait volatiliser le mercure par la chaleur, l'or restait sur la pièce. Mais pour le succès de l'opération on décapait d'abord le métal, on le trempait dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure pour le blanchir, puis, à l'aide d'un gratte-brosse, on appliquait à la surface l'amalgame pâteux, et on le chauffait à une température modérée ; le mercure se séparait.

Cette dorure au mercure était coûteuse et dangereuse à cause des émanations mercurielles. Actuellement, pour dorer les bijoux en laiton, on emploie la dorure au trempé. A cet effet, on décape d'abord le métal. Pour cela, on le chauffe à la température rouge afin de détruire les matières grasses qui le recouvrent. Quand la pièce est noire, on la trempe d'abord dans de l'acide sulfurique étendu, puis dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, enfin dans une liqueur formée d'acide azotique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. On lave le métal après

chaque immersion et on le dessèche en dernier lieu dans de la sciure de bois chauffée entre 40° et 50°. Cela fait, pour dorer la pièce, on la trempe de nouveau dans de l'eau acidulée, puis dans un bain contenant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure. Afin de faciliter le dépôt de l'or, on lave le métal et on le conserve dans l'eau jusqu'au moment où on le trempe dans le bain d'or.

Le bain d'or est fait ordinairement de la manière suivante : on dissout 100 grammes d'or laminé dans un mélange de 250 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire et de 250 grammes d'acide azotique à 36° B.; on ajoute au bain 250 grammes d'eau, et on introduit le mélange dans une bassine en fonte avec 3 kilogrammes de carbonate de potasse par 20 litres d'eau. Le mélange est soumis à l'ébullition pendant 2 à 3 heures. On plonge ensuite chaque pièce dans la liqueur, en ayant soin de la laver à mesure qu'on la retire. La dorure ainsi obtenue est brillante, on n'a besoin que de sécher le métal sans le brunir. Les bijoux à bon marché sont dorés de cette manière. L'or se répartit plus uniformément que par le procédé de la dorure au mercure, mais la dorure n'est pas solide. Pour réussir, il faut toujours que le bain à dorer soit alcalin.

2° *Dorure galvanique.* La dorure galvanique consiste à précipiter de l'or à la surface des pièces à dorer par l'électricité. Dans ce procédé, il faut toujours employer une dissolution alcaline comme bain à dorer, parce qu'une liqueur acide attaquerait la surface du métal et empêcherait l'adhérence.

Le bain à dorer est formé de la manière suivante : on dissout 500 grammes d'or dans l'eau régale, puis on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Ensuite on dissout la matière dans de l'eau tiède et on y ajoute une dissolution de cyanure de potassium, ce qui donne un cyanure double d'or et de potassium.

Pour 500 grammes d'or on met 3 kilogrammes de cyanure de potassium et 50 litres d'eau. Au pôle positif de la pile on suspend une lame d'or et au pôle négatif on place l'objet à dorer. La lame d'or sert à restituer l'or qui est absorbé par la pièce. Ordinairement on se sert d'une pile de Daniell, et on porte le bain à la température de 50° à 60°.

En pesant les objets à dorer avant et après l'opération, on connaît le poids de l'or employé.

Pour le succès du procédé, il faut avoir soin de décaper parfaitement les pièces à dorer et de leur faire subir avant la dorure un lavage à l'alcool, à l'eau seconde et à l'azotate de mercure.

Quand on veut à la fois dorer et argenter un métal, on fait des

réserves. Par exemple, si une pièce est totalement argentée et si on veut la dorer en partie, à l'aide d'un pinceau on applique sur les parties à conserver un vernis formé de copal, de chromate de plomb et d'huile grasse, le tout délayé dans de l'essence de térébenthine. Après l'opération, on enlève le vernis avec de l'alcool ou de l'essence de térébenthine.

Les pièces dorées par le procédé galvanique sont ternes, on leur fait subir plusieurs opérations. Ainsi on les frotte avec un gratte-brosse pour leur donner de l'éclat; mais avant on les recouvre d'un mucilage formé d'une décoction de bois de réglisse, par exemple, pour ne pas rayer l'or, puis on met les pièces en couleur; pour cela on les trempe dans une bouillie acide composée le plus souvent d'un mélange d'alun, de nitre, d'ocre rouge, de sulfate de zinc, de sel marin et de sulfate de fer. Les proportions varient selon les ateliers. La bouillie appliquée, on chauffe les pièces dans de la sciure de bois, puis on les brunit avec un corps dur tels que l'agate, l'hématite.

3° *Dorure du fer.* — Avant de dorer un métal il faut toujours l'argenter. Le cuivre se dore bien, mais la dorure n'est pas solide. Pour dorer le fer, il faut le cuivrer et l'argenter. Pour cela on le plonge dans une dissolution formée de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium, après l'avoir suspendu au pôle négatif d'une pile. Lorsque le métal a été bien lavé, on l'argente. Sur le même fer, à l'aide de réserves, on peut déposer du cuivre, de l'argent et de l'or.

MONNAIES D'OR

1412. **Titre de la monnaie d'or.** — En France, la monnaie d'or doit contenir 900 d'or et 100 de cuivre, le titre est donc $\frac{900}{1000}$ ou $\frac{9}{10}$. Les titres des bijoux s'écartent un peu de celui-ci. Il existe des bijoux au titre de $\frac{750}{1000}$, $\frac{840}{1000}$ et $\frac{920}{1000}$. Quand un bijou est terne, il suffit de le plonger dans l'ammoniaque pour lui rendre son brillant.

1413. **Fabrication de la monnaie d'or.** — La monnaie d'or se fait comme la monnaie d'argent. On fond dans un creuset 900 d'or et 100 de cuivre, puis on coule le mélange en plaque que l'on transforme en rubans d'une épaisseur déterminée. On découpe ensuite les rubans en *flancs,* c'est-à-dire en pièces ou ronds, on les recuit, puis on les jette dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique pour leur rendre la couleur d'or qu'elles ont perdues par l'oxydation. Enfin on passe les pièces sous une

presse où l'image s'imprime. De là les pièces de monnaie passent dans une balance qui les pèse séparément et exclut les plus lourdes comme les plus légères.

1414. **Analyse de l'or.** — Lorsqu'on veut faire l'analyse d'une pièce d'or, on en prend 0 gr. 5 ou 500 milligrammes, on mêle ces 0 gr. 5 avec de l'argent pur. L'expérience a démontré qu'il fallait à peu près trois fois autant d'argent que d'or pour que l'on puisse retirer l'or contenu dans une pièce. Par exemple, si l'on soupçonne que les 0 gr. 500 sont au titre de $\frac{900}{1000}$, on prendra 1 gr. 500 d'argent. On met donc dans un morceau de papier l'or à analyser avec trois fois autant d'argent. Cette opération porte le nom d'*inquartation,* parce que l'alliage ne forme que le quart de la totalité. On fait fondre dans une coupelle en os calciné, au milieu d'un fourneau de coupelle, 7 grammes de plomb environ, puis on y introduit l'or et l'argent. Le papier en brûlant sert à décaper le métal. On a de cette manière en fusion un alliage formé d'or, d'argent, de cuivre, de plomb. Le plomb s'oxyde comme le cuivre, entraîne avec lui ce dernier à travers la coupelle, comme de l'huile qui pénètre un papier. Lorsque la combustion est complète, il reste sur la coupelle un bouton d'or et d'argent.

Ce bouton doit contenir 1 gr. 500 d'argent et 0 gr. 450 d'or. On en fait l'analyse; pour cela, on le brosse, puis on l'aplatit avec un marteau, de manière à pouvoir le faire passer sous un laminoir. Mais pour rendre le bouton plus facile à s'aplatir, on le recuit en le portant au rouge. On a ainsi une lame d'or et d'argent dont on fait un cornet. On l'introduit alors dans un matras à long col, appelé *matras d'essayeur,* avec de l'acide azotique à 32° B. On ajoute au mélange un peu de charbon pour faciliter l'ébullition de l'acide azotique, puis on chauffe le liquide; par l'action de la chaleur, l'acide azotique dissout l'argent et laisse l'or.

Si l'on mettait en argent plus de trois fois la quantité d'or contenue, on obtiendrait de l'or tellement pulvérulent qu'on ne pourrait le réunir; si l'on ajoutait moins d'argent, la séparation ne se ferait pas bien. L'opération terminée, on décante l'acide et on a l'or en cornet. Pour le laver et le retirer du matras, on remplit ce dernier d'eau, puis on coule le liquide sur un creuset d'os; l'eau filtre à travers, et le cornet, rendu noir, introduit dans la moufle avec la coupelle, devient brun en se desséchant; on le pèse ensuite.

Ce métal doit peser 0 gr. 449, ou 0 gr. 450, ou 0 gr. 451. S'il pesait moins que 0 gr. 449, la pièce serait rejetée; s'il pesait

0 gr. 452, la pièce serait encore rejetée comme trop forte.

1415. **Essai des orfévres.** — Les bijoux garantis tels que bagues, boucles d'oreilles, épingles, sont essayés sur une pierre appelée *pierre de touche.* On trace sur la pierre un trait avec une pièce de valeur connue, à côté on fait un trait avec celles que l'on veut examiner, on compare ensuite les teintes. Si l'on doutait de la valeur de l'or, on toucherait le trait avec un peu d'acide azotique pur, qui fait disparaître le cuivre et laisse l'or.

1416. **Procédé pour extraire l'or et l'argent contenus dans les résidus.** — Outre les matières premières qui servent à la fabrication des objets d'or et d'argent, il existe des résidus de fabrication dont il est nécessaire de déterminer le titre avant d'en tirer parti. Ces résidus sont de différente nature : il y a les cendres d'orfévre, les résidus des creusets, les suies provenant des cheminées d'essayeur ou de fabricants d'or et d'argent, l'or qui est à la surface des bois et des bronzes dorés, les résidus des relieurs, des photographes, les débris provenant de la dorure ou de l'argenture au plaqué, à la pile, enfin les résidus d'or et d'argent dus à la précipitation des sels dans les laboratoires. Toutes ces matières sont utilisables.

1° *Traitement des cendres d'orfévre.* Les cendres d'orfévre se composent de tous les résidus provenant des opérations qui ont lieu lorsqu'on coule un métal précieux ou lorsqu'on le travaille. Pour séparer l'or et l'argent de ces cendres, on les pulvérise soit dans un mortier de fonte, soit dans un moulin à meule en fonte placée dans une position verticale. Cela fait, on lave la poudre dans des plateaux ou sébiles, l'eau entraîne les matières les plus légères et laisse l'or et l'argent qu'on recueille. Lorsqu'on a beaucoup de cendres, on les lave dans un baquet auquel on imprime un mouvement de rotation ; on sépare d'abord les grenailles. Comme souvent il y a du fer provenant des outils, on l'enlève en promenant sur la poussière un fort aimant. Les grenailles sont ensuite séchées et fondues en lingot.

Les cendres lavées constituent proprement dit les cendres d'orfévre ; elles contiennent encore beaucoup d'or et d'argent. On les mêle avec du mercure pour dissoudre l'or et l'argent. Cette opération s'effectue sous des meules en fonte verticales avec de l'eau. Pour 40 à 50 kilogrammes de cendre, on ajoute 14 à 15 kilogrammes de mercure ; il faut mêler le mercure avec les cendres jusqu'à ce que la substance soit assez pâteuse pour adhérer ; si la matière était trop pâteuse, on ajouterait du mercure. On tourne le mélange pendant 12 heures environ et on y fait arriver beaucoup d'eau, puis on décante la liqueur ; les parties les plus

légères sont entraînées par l'eau; les parties les plus lourdes restent. Après cette opération, on comprime la matière dans des sacs de coutil et on obtient un amalgame à demi solide, que l'on distille dans des cornues de fonte pour séparer le mercure. L'or, l'argent ou les deux métaux réunis sont obtenus comme résidu.

Dans les usines où on opère sur une grande échelle, on se sert d'un moulin à amalgamer. On introduit les cendres avec le mercure dans le moulin et on tourne le mélange de 12 à 24 heures, puis on fait couler la matière dans un baquet; on décante le liquide et on reprend les cendres qui restent pour en extraire le peu de métal qu'elles peuvent encore contenir.

2° *Essai des cendres.* Les cendres d'orfévre, divisées et séchées, sont essayées de la manière suivante : on en prend 10 grammes que l'on mêle avec 100 grammes de céruse. Si les cendres sont grises ou noires, on n'introduit aucun corps étranger avec elles; si elles sont blanches, on leur ajoute un demi-gramme de résine colophane, qui donne le charbon réducteur nécessaire. On préfère la céruse à la litharge, parce que celle-ci est toujours argentifère, tandis que la céruse préparée par le procédé hollandais ne l'est pas. Cette céruse doit être exempte de sulfate de baryte, qui rendrait l'essai impossible. On chauffe le mélange au rouge vif, le carbonate de plomb est réduit par le charbon, il se fait du plomb métallique qui se combine avec les métaux précieux en formant un culot recouvert de scories. On bat le culot sur une enclume, puis on le soumet au fourneau de coupelle pour savoir la quantité de métal précieux contenu. Quand les cendres sont très-pauvres, on opère sur 20, 25 et 30 grammes sans changer les proportions de la céruse.

3° *Extraction de l'or à la surface des bois dorés, des bronzes, etc.* Les bois dorés sans valeur, les déchets de relieur, en un mot les matières organiques revêtues d'or, sont incinérés; l'or recueilli est fondu ensuite sous forme de culot.

Lorsqu'il s'agit d'ôter l'or de bois précieux, on les plonge dans de l'eau accidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à l'aide d'une brosse on fait tomber l'or.

Les bronzes dorés sont plongés dans un bain d'eau régale étendue, pendant un certain temps. L'or se dissout à l'état de chlorure d'or, on recueille le liquide, on l'étend d'une grande quantité d'eau, puis on précipite l'or à l'état métallique à l'aide d'une dissolution de sulfate de fer. On fond enfin l'or en culot.

4° *Extraction de l'argent des couverts argentés.* Depuis qu'on fait usage de l'argent pour recouvrir les métaux, on a souvent de l'argent à retirer des vieux couverts par suite de l'usure. On

exécute cette opération de la manière suivante : on fait un mélange de 6 parties en volume d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide azotique, puis on chauffe le mélange vers 80°, et on plonge dedans le métal à désargenter ; en un instant l'opération est faite, il suffit ensuite de laver la pièce. Le même liquide peut servir longtemps, si l'on a soin de le conserver dans une terrine de grès ou dans un vase de porcelaine.

5° *Extraction de l'argent des résidus photographiques.* Les résidus photographiques sont de différente nature ; ils se composent des dissolutions d'azotate d'argent et de résidus de bains photographiques.

Lorsqu'on a un résidu de bain photographique, on ne peut pas toujours employer l'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent, parce que cet acide ne le précipite pas lorsqu'il y a de l'hyposulfite de soude dans la liqueur. Le procédé le plus économique, selon M. Péligot, consiste à plonger une lame de zinc dans la dissolution ; le zinc déplace l'argent, il se fait un sel de zinc qui se dissout, et l'or et l'argent se trouvent précipités. L'opération se fait à froid. Le précipité n'est pas de l'argent pur, il se forme aussi du sulfure d'argent à cause de la décomposition de l'hyposulfite de soude ; c'est pour cela qu'on commence toujours par traiter le précipité par l'acide sulfurique étendu, afin de dissoudre les corps étrangers ; le résidu est ensuite fondu pour l'avoir en masse. Les résidus solides exigent un traitement moins commode. Les photographes ajoutent quelquefois de la terre argileuse, du kaolin dans leur bain ; c'est pourquoi la réduction des sels d'argent est difficile. Selon M. Péligot, il faut mélanger le résidu avec une dissolution de sucre ordinaire, puis chauffer la liqueur avec un peu d'acide sulfurique ; le sucre se change en glucose et réduit les sels d'argent, il suffit d'y ajouter un excès d'alcali et de faire bouillir la liqueur pour que les chlorure et bromure d'argent soient décomposés en argent métallique et en un sel soluble. On lave alors le résidu et on le traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent à l'état d'azotate, puis on reprend la liqueur et on précipite l'argent par une lame de cuivre. Pour cela, on neutralise cette liqueur en y introduisant un morceau de marbre, et on y plonge une lame de cuivre qui précipite l'argent à l'état métallique.

MÉTALLURGIE DE L'OR

Les procédés d'extraction de l'or sont assez simples. Lorsque ce dernier se trouve dans les sables aurifères, on lave les sables,

d'abord dans des espèces de canaux convenablement disposés, puis dans des sébiles de bois ou de zinc. Le minerai d'or étant plus lourd que tous les autres, reste, tandis que les matières étrangères sont enlevées par l'eau. Ensuite on mêle le minerai avec du mercure, de manière à former un amalgame butyreux plus riche en or; on presse le mélange dans une peau de chamois qui laisse passer à travers les pores le mercure excédant. Ce mercure n'est pas dépouillé totalement d'or, il sert pour une nouvelle opération. On distille ensuite l'amalgame dans des bouteilles de fer, le mercure se volatilise, on le recueille dans l'eau, l'or restant est ensuite fondu.

Ce métal étant ordinairement argentifère n'est jamais livré au commerce sans avoir été affiné pour en retirer l'argent. Il y a 40 ans, on n'avait pas de procédé d'affinage aussi parfait. C'est pourquoi, dans les pièces d'or, on retrouvait toujours de l'argent. C'est même à cause de cela que la couleur des pièces anciennes diffère de celle des monnaies d'aujourd'hui, qui ne renferment presque plus d'argent. Les pièces du temps de Louis XVIII avaient une teinte jaune due à l'argent. Par une espèce de coquetterie, à la Monnaie on met encore quelquefois un peu d'argent dans l'or pour lui donner un aspect plus brillant.

PLATINE (Pt=98,5)

1417. **Historique.** — Le platine a été signalé pour la première fois en Europe en 1748. On lui donna le nom de *platine*, qui veut dire *petit argent*, parce qu'on s'en était servi, dès le principe, pour falsifier l'or : aussi a-t-il d'abord été prohibé. Le minerai de platine existe dans la nature en petite quantité. Jusqu'ici tout le minerai de platine vient de l'Inde, des monts Ourals, de la Nouvelle-Grenade et du Brésil. Il est souvent mêlé à de l'or dans les sables aurifères de ces pays. On a rencontré dans les sables aurifères et platinifères des pépites de 8 à 10 kilogrammes de platine, mais le fait est rare. On ne connaît pas encore la richesse des minerais platinifères.

1418. **Propriétés physiques du platine.** — Le platine est blanchâtre, sa densité est égale à 21,4. C'est le plus lourd des métaux connus. Ce métal est un des plus précieux, surtout pour la chimie; sans lui on ne pourrait pas faire d'analyse chimique. Le platine ne se recommande pas beaucoup par ses propriétés physiques, il ne se polit pas, mais il est malléable et ductile. Tandis que l'or et l'argent conduisent bien la chaleur et l'électricité, le platine jouit

à peine de cette propriété ; il est très-difficile à fondre, on n'y parvient que par les moyens les plus énergiques. Avec lui on fait les fils les plus fins d'après le procédé de Wollaston. Pour cela, dans un lingot d'argent on introduit du platine et par la compression on obtient un cylindre concentrique d'argent et de platine que l'on fait passer ensuite à la filière. En étirant le métal on a un fil contenant à l'intérieur le platine. Pour séparer l'argent, on trempe le fil dans le mercure ou dans l'acide azotique, l'argent se dissout, le platine reste. Par ce procédé, on obtient les fils les plus fins qui servent comme réticule à la mesure des angles et à l'observation des astres.

Actuellement, pour fondre le platine on se sert d'un procédé dû à MM. Sainte-Claire Deville et Debray, qui consiste à chauffer dans un creuset de chaux, recouvert d'un couvercle de même matière, les morceaux de platine sur lesquels on dirige un courant de gaz d'éclairage et d'air ou d'oxygène. Pour le succès de l'opération, on n'introduit le platine que lorsque le four est suffisamment chaud ; on coule ensuite le métal dans une lingotière.

Le platine existe sous trois états, à l'état de noir de platine, à l'état de mousse de platine, enfin à l'état de platine métallique.

1° *Noir de platine.* Le noir de platine est du platine en poudre obtenu par précipitation. Quand on dissout du platine dans de l'eau régale, on produit du chlorure de platine. Si l'on traite ce chlorure par une dissolution de potasse, on obtient du chlorure double de platine et de potassium. On fait bouillir le mélange et on y ajoute de l'alcool qui précipite le platine à l'état de noir de platine.

2° *Mousse de platine.* Lorsqu'on traite une dissolution de chlorure de platine par du chlorhydrate d'ammoniaque, on produit un chlorure double de platine et d'ammonium qui, calciné, donne la mousse de platine.

3° *Platine en lame.* Quand on fait fondre la poussière de platine, ou lorsqu'on la comprime à l'aide d'un pilon en bois, on obtient le platine en lame.

1419. **Propriétés chimiques du platine.** — Le platine résiste à la plupart des agents chimiques. C'est à cause de cela qu'on se sert de creusets de platine dans certaines opérations de laboratoire. Cependant les oxydes métalliques et les sels qui peuvent, par leur décomposition, donner lieu à la production du métal, ne doivent pas être traités dans un vase de platine, à cause de l'altération qui en résulte. Par exemple, l'oxyde de plomb chauffé avec du charbon dans un vase de platine le perce. Les alcalis caustiques, qui n'attaquent pas l'argent, détériorent le platine. Il faut aussi

éviter la présence de l'arsenic, du phosphore dans un creuset de platine. Quand on chauffe à une haute température, dans un foyer où il y a des cendres de bois, un vase de platine, il est attaqué parce que la silice, en présence du charbon, se combine avec le platine. Pour éviter ces inconvénients, on chauffe les vases de platine dans un creuset de terre au fond duquel on a mis de la magnésie caustique.

Le platine résiste à l'action des acides, excepté à l'eau régale, qui l'attaque toujours. L'acide azotique n'attaque pas le platine pur ; mais dès que ce dernier est associé à de l'or ou à de l'argent, l'acide azotique le dissout.

1420. **Action du platine sur les gaz.** — Le noir de platine détermine la combinaison de certains gaz. Par exemple, si, sous une éprouvette pleine d'oxygène et d'hydrogène, dans les rapports qui constituent l'eau, on met une parcelle de noir de platine, une détonation a lieu, les deux gaz se combinent. Lorsqu'on a trempé une feuille de papier dans une dissolution de chlorure de platine, si l'on brûle le papier, on obtient une cendre qui contient assez de platine pour produire la même combinaison entre deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène.

Le platine moins divisé jouit de la même propriété, mais avec moins d'énergie. C'est là-dessus qu'était fondé le briquet à gaz de Gay-Lussac, qui consiste, comme nous l'avons dit, en un vase où l'on fait de l'hydrogène. Ce dernier, en passant sur l'éponge de platine, s'enflamme. La mousse de platine doit toujours être bien desséchée pour ces sortes d'expériences, autrement elle absorbe de l'eau à cause de sa porosité et ne produit plus d'effet.

Il existe un certain nombre de gaz qui peuvent se combiner entre eux sous l'action de la mousse de platine. Par exemple, lorsque dans un tube contenant de la mousse de platine chauffée au rouge, on fait passer un courant d'acide sulfureux et d'oxygène, une combinaison a lieu, il se forme de l'acide sulfurique anhydre. On peut produire une expérience curieuse avec l'ammoniaque : dans un flacon à moitié rempli d'ammoniaque on fait arriver un courant d'oxygène, puis on introduit dans ce même flacon une spirale de platine chauffée au rouge blanc ; le platine reste incandescent et produit du nitrite d'ammoniaque. L'ammoniaque brûle dans l'oxygène, si la combustion est continue, et il se fait une série d'explosions et d'inflammations.

Le noir de platine jouit de la propriété de condenser les gaz : par exemple, un centimètre cube de platine placé sous une éprouvette peut condenser 745 centimètres cubes d'hydrogène, le gaz se réduit au $\frac{15}{100}$ de son volume.

1421. **Usages du platine.** — Le platine sous forme de vases est employé pour distiller l'acide sulfurique et pour faire bouillir les liquides qui attaquent les vases de porcelaine ou d'argent. On fait usage du platine dans l'art dentaire.

CARACTÈRES DES SELS DE PLATINE

Les sels de platine ne sont pas nombreux. Il existe un bichlorure de platine de couleur brune et un protochlorure de couleur verdâtre.

Les sels de platine en dissolution sont précipités en jaune par le chlorure de potassium. C'est ce caractère qui distingue les sels de potasse des sels de soude, parce que ces derniers ne forment pas de précipité avec les sels de platine. Le chlorhydrate d'ammoniaque forme également un précipité de chlorure double de platine et d'ammonium.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent en noir les sels de platine.

MÉTALLURGIE DU PLATINE

Les sables platinifères sont soumis à des lavages afin d'en extraire un sable plus riche en platine, et par suite plus lourd. Ce sable contient en outre une série de métaux qui accompagnent toujours le platine. Ainsi on trouve dans le minerai de platine de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du ruthénium, en outre on y rencontre de l'or, de l'argent, du fer, du cuivre, de l'oxyde de fer magnétique, du fer titané, du fer chromé, des pyrites, du zircon, du corindon. Le minerai contient jusqu'à 10 pour cent de fer et 1 à 2 pour cent de cuivre. Quand le sable platinifère contient suffisamment d'or, on commence par l'enlever en traitant le minerai par le mercure, qui dissout l'or sans s'allier aux autres métaux. Cela fait, on attaque le minerai par de l'eau régale renfermant un excès d'acide chlorhydrique, on ajoute à la liqueur un peu d'eau de manière à dissoudre le moins possible d'iridium, qui rendrait le platine cassant. Pendant cette opération, il se dégage des vapeurs d'acide osmique volatil à 100°, qu'il faut éviter parce qu'elles agissent sur les yeux et sur le larynx. L'osmium peut être regardé comme l'arsenic des métaux de la famille du platine. On décante la dissolution qui contient le platine, et on y ajoute du chlorhydrate

d'ammoniaque à l'état concentré. Le platine se précipite sous l forme de chlorure double de platine et d'ammonium, on calcine le précipité qui donne le platine en éponge, puis on le comprime et on le bat pour l'avoir en masse, ou on le fond dans un creuset de chaux vive.

Les eaux mères contiennent encore un peu de platine, mais elles retiennent surtout le ruthénium, le palladium, qui n'ont jusqu'ici qu'une importance théorique.

1422. **Platinage sur verre.** — Il existe un procédé de platinage qui consiste à déposer sur les objets en verre ou sur les poteries une couche de platine. Ce procédé est fondé sur l'extrême division des métaux précieux. La seule différence qui existe entre le platinage et l'argenture sur verre, c'est que le platine se met à l'extérieur des glaces ou des objets, tandis que l'argent se fixe sous le verre.

L'opération repose sur ce fait que le chlorure de platine est décomposé par une matière organique en platine brillant. Il suffit d'appliquer une couche d'un sel de platine avec une matière organique sur l'objet en verre, et de le soumettre à une chaleur suffisante; une décomposition a lieu, le platine reste. On fait d'abord une dissolution de chlorure de platine, on l'évapore à sec, puis on délaye la matière dans de l'essence de lavande rectifiée. Par exemple, on mêle peu à peu 100 grammes de chlorure de platine avec 1500 grammes d'essence de lavande, on laisse reposer la liqueur huit jours, on la filtre, et on l'étend au pinceau sur le verre ou sur la poterie. Par la cuisson, l'essence se volatilise et le platine reste.

Pour le succès de l'opération, il faut toujours ajouter au mélange un fondant qui donne de l'adhérence. Ainsi, pour les proportions indiquées plus haut, on mettra 25 grammes de litharge pulvérisée et autant de borate de plomb.

Les glaces platinées ont un brillant qui ne disparaît pas, elles sont bonnes pour l'extérieur. Avec ce procédé, on n'est pas obligé d'employer un verre blanc. L'inconvénient du procédé, c'est que la teinte des glaces est telle que les objets réfléchis tendent à paraître noirs.

APPENDICE AUX MÉTAUX

RUBIDIUM, CÆSIUM, THALLIUM

1423. **Historique.** — Des chimistes ont constaté, il y a déjà

longtemps, qu'à l'aide de la flamme de l'alcool on pouvait distinguer deux métaux quand ils n'ont pas la même volatilité en brûlant.

En 1822, Herschell remarqua que les bandes lumineuses fournies par la flamme de l'alcool dans laquelle on avait introduit des traces d'un sel de chaux, de strontiane ou de cuivre, n'étaient pas les mêmes. Plus tard, Talbot démontra que la flamme de l'alcool était beaucoup plus jaune quand on y ajoutait du sel marin; en 1834, il énonça ce fait qu'on pouvait distinguer une flamme contenant de la lithine de celle renfermant de la strontiane.

En 1855, MM. Kirchhoff et Bunsen, reprenant les expériences déjà faites, y apportèrent une précision remarquable en faisant usage d'un appareil nommé *spectroscope*. A l'aide de cet instrument et de la lumière fournie par l'hydrogène, ils découvrirent deux métaux : le *cæsium*, donnant deux raies bleues, et le *rubidium*, formant deux raies rouges. Ces deux métaux furent trouvés depuis dans la betterave. M. Troost les a rencontrés également dans la lépidolite, qui est une variété de mica.

En 1861, M. Crooks, chimiste anglais, et M. Lamy, professeur à la faculté des sciences de Lille, trouvèrent, chacun séparément, dans la boue des chambres provenant du traitement des pyrites de fer pour la préparation de l'acide sulfurique, un nouveau métal auquel M. Crooks, qui l'avait découvert le premier, donna le nom de *thallium*. Ce métal, caractérisé par la raie verte, a été particulièrement étudié par M. Lamy.

1424. **Sources du lithium, du cæsium et du rubidium.** — Le lithium se trouve disséminé partout comme le sodium; le cæsium existe également dans beaucoup d'endroits. L'eau de Bourbonne-les-Bains renferme des traces de rubidium et de cæsium; l'eau de Vichy en contient aussi, mais moins. C'est dans le chlorure de potassium provenant des vinasses de betterave qu'on trouve le plus de cæsium et de rubidium. Le tabac de la Havane, qui enlève au sol des matières contenant beaucoup de potasse, renferme du lithium et du rubidium. Le tabac de Virginie ou tabac à priser, qui contient jusqu'à 6 et 7 pour cent de nicotine, ne renferme ni lithium ni rubidium. Le café, le thé, le cacao, la canne à sucre, la betterave sont riches en potasse et contiennent un peu de rubidium. Dans l'île d'Elbe il existe un minéral appelé *pollux*, qui contient des traces de cæsium.

1425. **Propriétés du thallium.** — Le thallium n'est pas un métal éminemment oxydable comme le rubidium; on peut le conserver dans l'air et un peu dans l'eau, tandis que le rubi-

dium ne peut être conservé que dans l'azote ou dans l'huile de naphte. Le thallium doit être rangé à côté du plomb, il en a la densité, l'éclat, la malléabilité; mais, au point de vue chimique, il ressemble au potassium, au sodium, au cæsium et au lithium. C'est un métal alcalin non précipitable par l'hydrogène sulfuré, mais précipitable par le sulfhydrate d'ammoniaque. Il est très-mou s'il est pur; au contraire, il est dur s'il contient du soufre. Coupé récemment, il a de l'éclat; il s'oxyde avec un reflet jaunâtre. Comme le plomb il raye le papier; mais le trait devient jaune. Le thallium fond vers 290°. Il se dissout dans l'acide sulfurique non bouillant; il est volatil au rouge blanc et a le cri de l'étain. Au spectroscope il donne une raie verte qui se modifie par la présence du sel marin à une haute température. La densité du thallium est 11,853.

1426. **Préparation du thallium.** — Le thallium se trouve à l'état de sulfate dans les boues des chambres de plomb, lorsqu'on prépare l'acide sulfurique avec les pyrites de fer. C'est dans ces mêmes boues que Berzélius découvrit autrefois le sélénium. Quand on a du sulfate de thallium, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur la matière; le plomb, le mercure, l'argent sont précipités à l'état de sulfure, s'ils s'y trouvent. On dissout le mélange dans l'eau et on filtre la liqueur qui contient le sulfate de thallium; on le précipite alors de sa dissolution par une lame de zinc, ou bien on décompose le sulfate de thallium par la pile.

On peut aussi le préparer en calcinant un mélange de *flux blanc* et de chlorure de thallium. Une décomposition se produit, il en résulte du chlorure de potassium et le thallium devient libre. On sépare ces deux corps en les mettant en contact avec l'eau. Mais pour que le métal ne soit pas dur, il faut que la matière ne contienne pas de soufre.

On peut aussi décomposer l'oxalate de thallium par la chaleur. L'acide oxalique se sépare à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Si l'on traitait de la même manière l'oxalate de plomb, on aurait pour résidu un sous-oxyde de plomb. Cette réaction est un caractère qui trace une différence entre le plomb et le thallium.

LIVRE IV

—

CHIMIE ORGANIQUE

1427. **Chimie organique.** — La chimie organique a pour objet l'étude des corps du règne végétal et du règne animal, et des décompositions que ces corps peuvent éprouver sous l'influence de la lumière, de la chaleur et des réactions chimiques.

Il n'y a pas grande différence entre les propriétés des corps de la chimie minérale et de ceux de la chimie organique ; ce qui les distingue, c'est qu'en chimie organique leurs réactions sont plus complexes.

1428. **Eléments de la chimie organique.** — Les éléments principaux de la chimie organique sont l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote. Ces corps, en se combinant entre eux, forment la plupart des matières du règne végétal et du règne animal. Accidentellement, il y a d'autres corps qui peuvent faire partie des matières organiques. Par exemple, le soufre se trouve dans le blanc d'œuf, dans la graine de moutarde; le phosphore se rencontre dans les os; le chlore entre également dans les matières végétales ou animales à l'état de chlorure de sodium ou de potassium; en outre les matières minérales qui peuvent être entraînées par un dissolvant quelconque se rencontrent dans les plantes et dans les êtres vivants. Mais l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote sont les éléments qui dominent dans les matières organiques. Ces quatre éléments n'existent pas toujours à la fois dans la même substance. Par exemple, les matières grasses telles que les huiles, les résines ne sont formées, le plus souvent, que d'hydrogène et de carbone; d'autres substances, et c'est le plus grand nombre, renferment à la fois de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone; enfin les matières animales contiennent toutes de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote.

1429. **Constitution des êtres vivants.** — La chimie ne peut pas rendre compte de la vie des êtres ou de la manière dont les organes agissent les uns sur les autres; elle ne s'occupe que de la matière et des transformations que celle-ci peut subir. Par

une loi naturelle des êtres, les substances organisées sont composées de telle manière qu'après leur destruction, presque tous leurs éléments se convertissent en matières volatiles qui s'assimilent de nouveau aux plantes ou aux êtres encore existants.

1430. **Réactions principales des matières organiques.** — Quand une substance organique entre en décomposition ou subit une combustion vive ou lente, son oxygène peut s'unir à l'hydrogène et former de l'eau, le carbone avec l'oxygène peut engendrer de l'acide carbonique, l'azote peut faire avec l'hydrogène de l'ammoniaque. En somme, une matière organique, en se décomposant, produit de l'eau, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque ou d'autres substances volatiles, selon les lieux et les circonstances.

1431. **Principes immédiats.** — On donne le nom de *principes immédiats* à certaines substances que l'on rencontre dans les organes des végétaux et des animaux, avec une composition et des propriétés toujours identiques. Les principes immédiats sont généralement isolés à l'aide d'un certain nombre de dissolvants qui, comme l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, permettent de recueillir ces principes sans les altérer. Les dissolvants n'agissent pas toujours d'une manière complète sur les substances à dissoudre, ce qui cause une perte réelle. On peut l'éviter, ordinairement, en faisant usage du *digesteur* inventé par M. Payen (fig. 182), surtout lorsque le dissolvant employé est de l'alcool, de l'éther, du sulfure de carbone ou un carbure d'hydrogène. Dans le ballon D on met l'éther, par exemple, qui, chauffé au bain de sable en E,

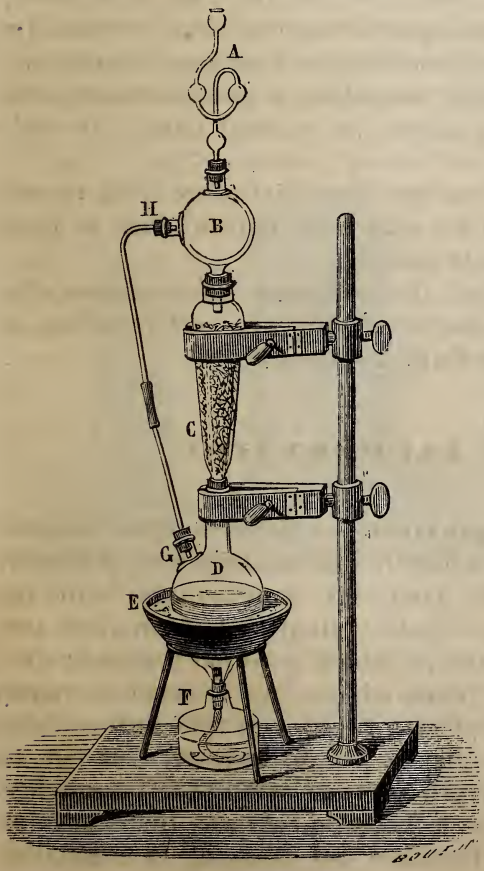

Fig. 182.

par une lampe à alcool F, ou autrement, se rend, à l'aide du tube GH, dans le ballon B, où, condensé, il retombe sur la matière à dissoudre introduite dans l'allonge C. Un peu d'amiante placé au fond de l'allonge ne laisse passer que la substance liquide. En A on verse l'éther selon les besoins.

Par l'effet de la chaleur, le liquide peut repasser plusieurs fois sur la matière et, par suite, lui enlever totalement le principe immédiat.

1432. **Principes élémentaires.** — On nomme *principes élémentaires* les corps simples qui constituent une matière organique. C'est par l'analyse que l'on sépare ces principes.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES

L'analyse des matières organiques comprend deux parties distinctes : l'*analyse des principes immédiats* et l'*analyse élémentaire.*

Faire l'analyse des principes immédiats d'une substance, c'est chercher à déterminer les espèces qui entrent dans cette substance.

Ainsi, faire l'analyse des principes immédiats d'un fruit, ce sera chercher à isoler l'acide ou les acides qui entrent dans ce fruit, comme l'acide citrique, l'acide malique.

Faire au contraire l'analyse des principes élémentaires d'un fruit, ce sera chercher les quantités d'oxygène, d'hydrogène, de carbone qui entrent dans ce fruit.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

1433. **Opérations préliminaires.** — Avant de faire l'analyse élémentaire d'une matière solide, il faut examiner si la matière à analyser contient de l'azote. Pour cela, dans un tube fermé par un bout, on introduit une très-petite quantité de la matière avec un peu de potasse ; on chauffe le tube à la lampe à alcool ; s'il y a de l'azote, il se forme de l'ammoniaque, un morceau de papier rouge de tournesol humecté placé à l'entrée du tube devient bleu ; dans le cas contraire, il ne change pas de couleur. Cela fait, on pèse une portion de la matière à analyser et on la fait dessécher.

1° *Pesée.* La pesée s'effectue à l'aide de balances très-sensibles. Actuellement il existe des balances qui donnent le poids d'un corps à un milligramme près. Autrefois on prenait 5 grammes de la matière à analyser ; maintenant, avec les balances précises,

1 gramme suffit pour effectuer une analyse. La pesée peut présenter des difficultés, parce que certains corps comme la silice, le charbon en poudre, absorbent toujours de l'humidité. Avant de peser les corps, on doit donc toujours les dessécher à une température constante, dans un vase de platine par exemple.

2° *Dessiccation.* La dessiccation a pour but d'enlever au corps l'eau qui n'entre pas dans sa constitution. Plusieurs appareils peuvent être employés à cet usage. Mais ce qui est à observer, c'est de dessécher toujours les corps à une température constante, afin d'éviter les causes d'erreur : le plus simple procédé pour dessécher un corps, c'est de le chauffer au bain-marie dans une capsule ou dans un tube. On s'assure de la dessiccation en pesant la matière avec la capsule, avant l'expérience et une heure après. Si le poids ne varie pas après plusieurs pesées, c'est que la dessiccation est complète. On défalque le poids de la capsule du poids total pour avoir celui du corps. Il y a avantage à dessécher une matière organique dans un courant d'air sec et chaud. Pour le succès de l'opération, on peut employer l'appareil suivant :

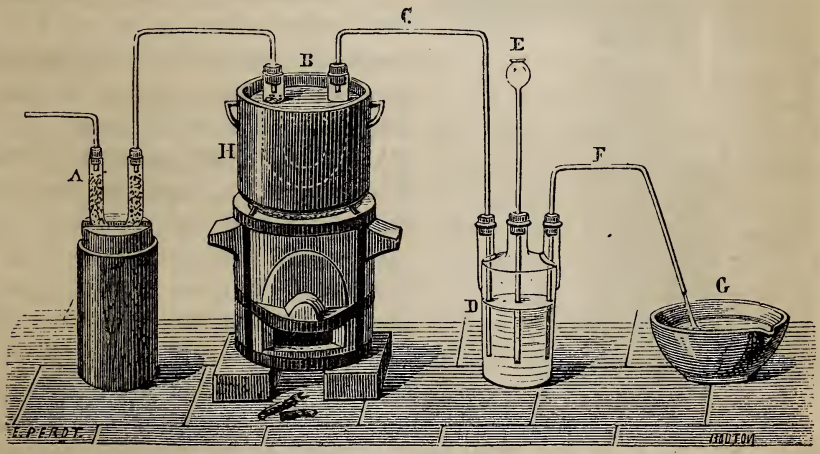

Fig. 183.

Dans un tube en U,B (fig. 183) on introduit la matière à dessécher, puis on adapte à ce tube un autre tube A rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour absorber la vapeur d'eau provenant de l'air qui doit passer sur la substance. En C on ajoute un tube qui communique avec un flacon D plein d'eau, lequel à son tour porte un tube F qui sert d'aspirateur. L'entonnoir E sert à introduire l'eau dans le flacon. L'appareil étant disposé, on fait chauffer le bain contenu dans le vase H. A un moment donné on aspire par le tube F G ; l'eau contenue dans le

flacon D s'écoule, elle est remplacée par de l'air sec qui arrive en A et circule sur la matière en B. Lorsque celle-ci peut être altérée par un courant d'oxygène, on fait passer en A de l'acide carbonique, de l'hydrogène ou de l'azote.

Dans le vase H on met ordinairement de l'huile ou mieux de la cire, ce qui permet d'avoir une température constante. On préfère le bain de cire, qui ne tache pas comme le bain d'huile. Un thermomètre placé dans le bain en indique la température.

Souvent on dessèche les matières dans de petites capsules déposées dans une étuve à double enveloppe, inventée par Gay-Lussac, surtout lorsque la température doit être portée vers 110°, 115° ou 120°. Dans la double enveloppe on chauffe de l'huile ou de la cire, un thermomètre en indique la température. Quand on a besoin de dessécher 400 à 500 grammes d'une substance, on se sert avec succès d'une boîte en tôle B, portant à l'intérieur des étagères (fig. 184). On place les coupelles en A et en B, on ferme la porte D de l'appareil, puis on chauffe le tout à l'aide d'une lampe placée dessous, en C. Un courant d'air constant s'établit, l'air et la vapeur d'eau s'échappent en E. Cet appareil rend de grands services lorsqu'on a plusieurs analyses à effectuer à la fois. Il peut être utilisé dans l'analyse minérale, à la condition de remplacer les étages en fer par des plaques de porcelaine, qui ne sont pas attaquées comme le fer par les vapeurs acides.

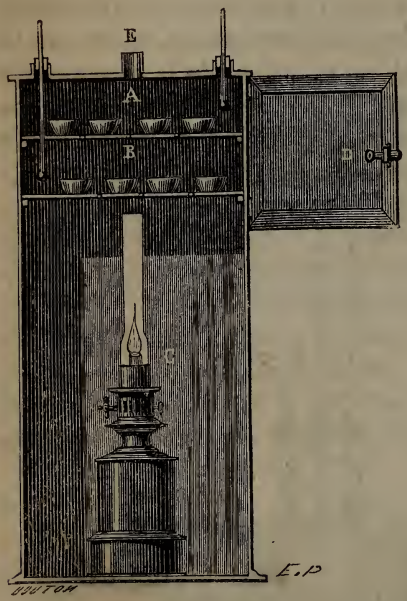

Fig. 184.

Il y a des corps que l'on doit dessécher à la température ordinaire; on les place sous le récipient de la machine pneumatique, sur un vase contenant de l'acide sulfurique concentré, à l'effet d'absorber la vapeur d'eau qui peut se produire. On peut remplacer l'acide sulfurique par de la chaux vive, par exemple, pour dessécher des graines, des feuilles : ces dernières doivent être desséchées sous une cloche, parce que le vide tuerait les cellules. Le procédé est long, mais exact. Pour effectuer une dessiccation complète, il faut plusieurs heures. On doit peser le corps à plu-

sieurs reprises et à la même température. La dessiccation est faite quand le poids ne varie plus.

1434. **Incinération.** — En chimie, on a souvent besoin de savoir quelle est la quantité de substances minérales contenue dans la matière à analyser. A la première vue, rien ne paraît plus facile : il suffit, en effet, de peser le corps et de le brûler dans un creuset ; en réalité, c'est une des opérations les plus délicates. Il y a des substances qu'on incinère facilement : ainsi, pesez un morceau de papier, brûlez-le dans une capsule de platine, le résidu indiquera le poids des matières minérales qui y sont contenues. Toutefois un très-grand nombre de corps opposent une résistance telle à l'incinération qu'on pourrait, dans certains cas, la croire impossible. Par exemple, de la farine de froment incinérée ne donne presque jamais de cendre pure exempte de charbon. En général, quand la matière minérale contenue dans une substance organique n'est pas fusible, elle se sépare bien : aussi l'incinération se fait convenablement ; au contraire, si la matière minérale est fusible, si elle fait du verre, des fragments de carbone se trouvent emprisonnés. On a cherché à obvier à ces inconvénients. Quand la matière est difficile à brûler, on a proposé de la réduire en poudre très-ténue et de la mêler avec de la baryte ou de la chaux, afin d'isoler mieux les particules de charbon ; mais il y a un grave inconvénient à introduire des matières étrangères dans une substance dont on veut connaître le poids des cendres. M. Boussingault a cru, dans quelques cas, devoir ajouter un certain poids d'oxyde de mercure. Par la chaleur, cet oxyde, étant volatil, disparaît ; mais comme il le dit lui-même, il est toujours très-délicat de faire une correction. Le plus simple procédé consiste à brûler la matière à la température la plus basse ; de cette manière on évite de fondre les substances fusibles. Ordinairement il faut trois ou quatre heures pour brûler, par exemple, un gramme ou deux de foin ou d'urine, qui renferme des sels de soude très-fusibles. On se sert avec succès de la moufle des essayeurs pour faire une incinération.

1435. **Principes de l'analyse élémentaire.** — L'analyse élémentaire est fondée sur la combustion. Par exemple, lorsqu'on brûle du papier, on fait une analyse ; l'hydrogène et l'oxygène qui le constituent avec le carbone se séparent à l'état de vapeur d'eau, il reste du carbone. Le problème de l'analyse consiste donc à faire une combustion parfaite et à trouver le moyen de condenser les éléments pour les peser.

Pendant cinquante ans, les chimistes ont cherché à résoudre le problème. Ce sont MM. Liebig et Dumas qui ont tracé la

marche à suivre. Leur procédé est le seul en usage aujourd'hui ; avec lui on fait une analyse organique en deux ou trois heures.

Pour connaître la matière et les proportions des corps simples qui constituent le corps à analyser, on transforme, sous l'influence de l'oxygène qu'on introduit en excès, l'hydrogène de la matière en eau, et le carbone en acide carbonique. Pesant ensuite l'eau recueillie, il suffit de prendre le $\frac{1}{9}$ de son poids pour avoir celui de l'hydrogène. De même, connaissant le poids de l'acide carbonique formé, on en prend les $\frac{6}{22}$ ou les $\frac{3}{11}$, et on a le poids du carbone contenu dans la matière. La différence entre le poids total de la matière et celui de la somme des poids de l'hydrogène, du carbone, représente le poids de l'oxygène.

PROCÉDÉ D'ANALYSE D'UNE MATIÈRE NON AZOTÉE

1436. **Pratique.** — Dans un tube AB, en verre vert (fig. 185)

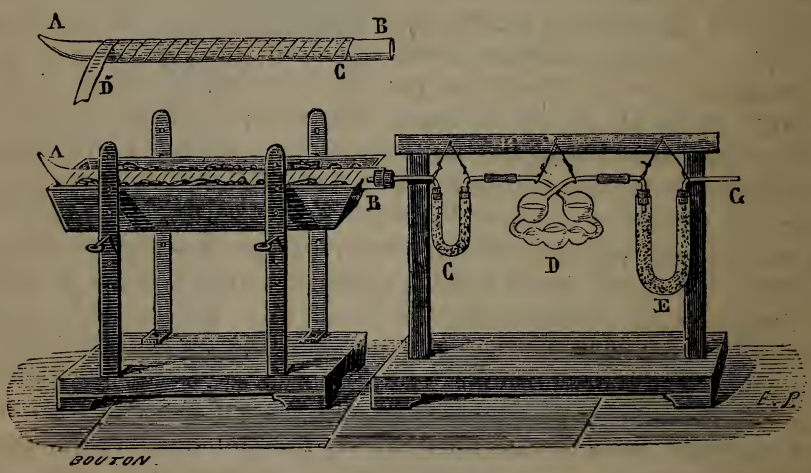

Fig 185.

peu fusible, d'une longueur de $0^m,50$ à $0^m,60$, fermé par un bout, on verse d'abord l'oxyde de cuivre chaud pour laver le tube et le dessécher, et on répète ce lavage jusqu'à ce que le tube ait atteint une température de 100° environ. Cela fait, on introduit dans le tube à peu près un décimètre d'oxyde de cuivre mêlé d'un gramme ou deux de chlorate de potasse fondu ; à la suite on ajoute deux ou trois décigrammes de la matière à analyser, après l'avoir mélangée avec de l'oxyde de cuivre, puis on achève de remplir le tube d'oxyde de cuivre. Cela fait, on entoure le tube d'une

bande de clinquant CD, et on la noue avec un fil de cuivre ou de fer. On a soin de laisser libre l'extrémité du tube en A, qui contient un mélange d'oxyde de cuivre et de chlorate de potasse. On introduit alors le tube dans un fourneau à charbon ou à gaz, en lui donnant une position un peu inclinée, de manière que l'eau puisse couler du côté des tubes condenseurs C, D, E, placés à la suite. Le tube C contient de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour absorber l'eau; le tube D ou tube de Liebig renferme de la potasse en dissolution concentrée pour enlever l'acide carbonique, et enfin le tube E, à ponce sulfurique, est placé à la suite afin de retenir les vapeurs d'eau qui peuvent échapper. On pèse séparément tous ces tubes avant de les adapter.

Pour le succès de l'expérience on commence par chauffer la partie B du tube AB qui ne contient pas la matière à analyser, puis on approche peu à peu les charbons vers la matière. Au bout de deux heures, quand il ne se dégage plus de gaz, pour brûler le carbone restant et chasser l'acide carbonique et l'eau qui peuvent se trouver encore dans le tube AB, on casse le point A et on y adapte un tube en caoutchouc communiquant avec un gazomètre à oxygène, d'après le conseil de M. H. Sainte-Claire Deville. On brûle ainsi le carbone qui a pu échapper à la combustion et qui s'est déposé sur le cuivre, ce qui serait une cause d'erreur. Les gaz restants sont, de cette manière, chassés totalement.

Autrefois on adaptait en A un tube à boule, rempli d'une dissolution de potasse, et on aspirait par le tube G. Mais ce procédé amenait de l'eau et de l'acide carbonique dans les tubes à ponce sulfurique et dans le tube de Liebig. Les tubes ayant été pesés à l'avance, on les pèse de nouveau séparément. Le $\frac{1}{9}$ du poids de l'eau contenue dans les tubes C et E représente le poids de l'hydrogène de la matière, et les $\frac{6}{22}$ du poids de l'acide carbonique absorbé par le tube de Liebig D donnent le poids du carbone.

1437. **Causes d'erreur.** — Autrefois, à la place de la ponce sulfurique on mettait du chlorure de calcium pour absorber l'eau; mais le chlorure de calcium, qui a de l'affinité pour l'eau, devenant déliquescent, finissait par absorber moins, parce que sa surface s'humectait. En outre, le chlorure de calcium contient souvent de la chaux, qui retient de l'acide carbonique.

On commettrait une erreur grave si l'on versait de l'acide sulfurique sur de la pierre ponce ordinaire pour faire un tube à ponce sulfurique. La pierre ponce du commerce contient ordinairement du sel marin et une foule de substances; avec l'acide

sulfurique elle donnerait lieu nécessairement à un dégagement d'acide chlorhydrique. Pour éviter cet inconvénient, on réduit d'abord la pierre ponce en petits fragments qu'on passe au tamis, puis on arrose ces petits morceaux avec de l'acide sulfurique à l'effet de les débarrasser des chlorures et des fluorures qu'ils peuvent contenir, enfin on les calcine dans un creuset sans les laver. Cela fait, on remplit le tube à ponce de ces petits grains et on verse dessus de l'acide sulfurique. On prépare de la même manière les tubes en U contenant de la pierre ponce et une dissolution de potasse caustique.

Le chlorate de potasse qu'on mêle au bioxyde de cuivre doit avoir été fondu dans une capsule de platine afin qu'il n'ait plus d'humidité. On en fait usage parce que si, pendant la combustion, il se formait de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène carboné, l'oxygène en excès transformerait ces gaz en acide carbonique.

Pour relier les tubes, on se sert de tubes en caoutchouc vulcanisé; mais ce caoutchouc absorbe beaucoup d'oxygène, ce qui peut encore être une cause d'erreur; on l'évite en dévulcanisant les tubes en caoutchouc avant de s'en servir. Pour cela, on les fait bouillir dans une dissolution concentrée de potasse, qui enlève le soufre, puis on les lave avec de l'eau acidulée par de l'acide acétique, et on plonge les tubes ainsi préparés dans de l'eau aiguisée de potasse pendant 24 heures, enfin on les lave à l'eau distillée.

1438. **Analyse des matières volatiles.** — Lorsqu'on veut analyser de l'éther, de l'alcool, de la benzine, du sulfure de carbone, on introduit ces substances dans une ampoule de verre que l'on a soin de peser vide et pleine du liquide; on place l'ampoule au milieu de l'oxyde de cuivre. On peut encore faire usage d'une petite nacelle de platine ou d'un tube en étain, selon les circonstances, et on opère comme précédemment.

PROCÉDÉ D'ANALYSE D'UNE MATIÈRE AZOTÉE

Lorsqu'une matière à analyser contient de l'azote, on dose d'abord le carbone et l'hydrogène, comme il a été dit plus haut; seulement on est obligé d'ajouter de la planure de cuivre à la partie antérieure du tube à analyse, parce que, quand la matière contient de l'azote, il pourrait se faire des composés oxygénés d'azote, ce qui serait une cause d'erreur. Avec de la tournure de cuivre chauffée au rouge à la partie antérieure du tube, on évite la formation de ces composés.

Lorsqu'on a déterminé les proportions d'hydrogène et de carbone contenus dans la matière, on dose l'azote. Il y a deux procédés pour faire cette opération : on peut doser l'azote en volume ou en poids.

1439. **Procédé pratique du dosage de l'azote.** — Dans un tube de verre AB (fig. 186), fermé par un bout, on introduit du bicarbonate de soude en A, à la suite on ajoute de l'oxyde de cuivre, puis la matière organique avec de l'oxyde de cuivre. On introduit après de l'oxyde de cuivre et enfin on termine en B par de la tournure de cuivre. Au tube AB on adapte un tube plus étroit, d'une longueur capable de faire équilibre à la pression atmosphérique, et on le fait plonger sous une éprouvette C sur la cuve à mercure. Au sommet de cette éprouvette, en C, on fait passer une dissolution de potasse à l'aide d'une pipette, afin

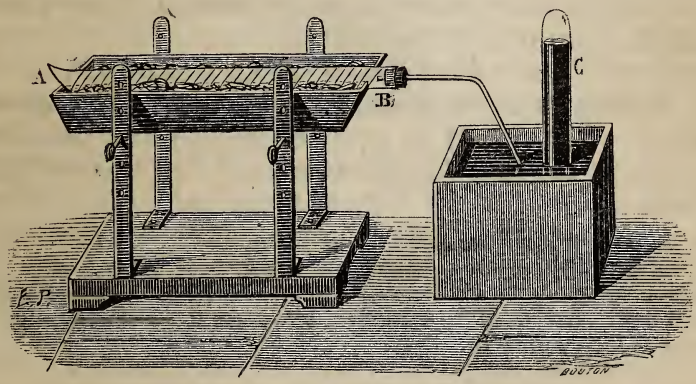

Fig. 186.

d'absorber l'acide carbonique qui pourrait être mêlé à l'azote. On chauffe l'appareil en commençant par la tournure de cuivre et en allant vers l'extrémité opposée.

Le bioxyde de cuivre transforme le carbone de la matière en acide carbonique, l'hydrogène en eau et l'azote devient libre.

Cependant, il arrive souvent que l'azote forme avec l'oxygène du bioxyde d'azote qui serait une cause d'erreur. C'est pour empêcher la formation de ce gaz qu'on met à l'entrée du tube une petite quantité de cuivre qui réduit le bioxyde d'azote en azote pur. On recueille l'azote sous l'éprouvette sur le mercure, après y avoir introduit un peu de potasse pour absorber l'acide carbonique. Dans le principe, d'après Gay-Lussac, on adaptait en B une petite pompe afin de faire le vide dans l'appareil avant de dégager l'azote; mais l'expérience a démontré que les pompes ne fonctionnent presque jamais convenablement, de sorte que par ce

procédé il est impossible de chasser l'air de l'appareil. On se dispense de faire le vide en chauffant une petite portion de bicarbonate de soude en A, avant de placer l'éprouvette sur la cuve. L'acide carbonique chasse l'air suffisamment. A la fin de l'opération, on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude pour balayer l'azote qui a pu rester dans l'appareil. Lorsque l'acide carbonique a été absorbé par la potasse, on mesure le volume d'azote et on en détermine le poids d'après la formule

$$P = V \times 0^g,001257 \times \frac{1}{1 + 0,00367t} \times \frac{H - f}{760}$$

V est le volume de l'azote obtenu par l'analyse; $0^g,001257$ représente le poids d'un centimètre cube d'azote; 0,00367 est le coefficient de dilatation de l'azote pour chaque degré du thermomètre.

t représente la température du gaz au moment où on l'a mesuré.

H indique la hauteur du baromètre.

f représente la force élastique de vapeur d'eau à 15°.

1440. Application au dosage de l'azote dans 1 gramme de farine. — Cette analyse, exécutée au cours de M. Boussingault, donnera une idée des opérations que l'on effectue dans un laboratoire.

Gaz obtenu, mesuré sur l'eau, 22^{cc}.

Température, 11°. — Pression barométrique, $0^m,754$.

Gaz restant, lorsqu'on l'a agité avec du sulfate de fer pour enlever le bioxyde d'azote qu'il peut contenir, 21^{cc}; différence, 1^{cc}. Donc il y a $0^{cc},5$ d'azote dans le bioxyde d'azote qui s'y trouvait.

$21^{cc} + 0^{cc},5 =$ l'azote $= 21^{cc},5$.

On obtient le gaz azote sec V' à 0° et à la pression 0,760 par la formule :

$$V' = \frac{V(H - f)}{(1 + 0,003665\,t)760}.$$

V = gaz saturé de vapeur d'eau.

H = pression exprimée en millimètres de mercure.

t = température. — f = tension de la vapeur d'eau exprimée en millimètres de mercure.

0,003665 = coefficient de dilatation des gaz.

Gaz azote obtenu de 1 gramme de farine, $21^{cc},5$.

Baromètre marquant 754 millimètres.

Tension de la vapeur d'eau à 11° — $9^{mm},5$.

Différence de pression, $754 - 9,5 = 744,5$.

Volume à $11° = 1 + 0,03665 \times 11 = 1 + 0,040$.

Ainsi le volume 1,040 à 11° serait 1 à 0°, d'où la proportion :

$$\frac{1,040}{1} = \frac{21^{cc},5}{x}, \text{ d'où } x = \frac{21^{cc},5}{1,04} = 20^{cc},6 \text{ à la pression } 744^{mm},5.$$

Pour ramener le volume à la pression de 760^{mm}, on pose l'égalité suivante :

$$\frac{760}{744,5} = \frac{20^{cc},6}{x}, \text{ d'où } x = \frac{744,5 \times 20,6}{760} = 20^{cc},2.$$

Le litre de gaz azote à 0° et à 0^{m},760 pèse 1^{g},2566. Par suite, le centimètre cube pèsera 0^{g},001257 ; donc on a pour le poids de l'azote dans 1 gramme de farine 20^{cc},2 × 0^{g},001257 = 0^{g},0254.

1441. Dosage de l'azote par la chaux sodée. — Remarquons d'abord que ce procédé, employé en agriculture et dans les recherches de physiologie végétale, n'est pas général comme le procédé de M. Dumas. Ainsi, il ne donnerait pas l'azote des nitrates que contiendrait la matière organique ; mais, dans beaucoup de cas, il peut servir parce qu'il est très-expéditif. Pour en faire usage, il faut commencer par préparer de la *chaux sodée* et de l'*oxalate de chaux*.

1° *Préparation de la chaux sodée.* On trempe un morceau de chaux vive dans de l'eau, on la retire et on la laisse se déliter, puis on la mêle avec de la soude de manière à faire une pâte. 600 de chaux vive pour 120 de soude sont les proportions qui conviennent le mieux. Lorsque le mélange est fait, on le calcine dans un creuset pour brûler les matières organiques azotées qui peuvent s'y trouver. Au bout de deux heures, on granule la matière dans une casserole, et on enferme cette chaux sodée dans un flacon pour les besoins.

2° *Préparation de l'oxalate de chaux.* On introduit de l'acide oxalique en dissolution dans un lait de chaux, en ayant soin de faire en sorte que la chaux soit en excès. On fait bouillir le mélange pour chasser les sels ammoniacaux qui peuvent s'y trouver. On filtre et on dessèche le précipité. Cela fait, dans un tube AF (fig. 187) on introduit d'abord un peu de chaux sodée pour le laver, puis on verse en A une couche d'oxalate de chaux et en B on met une couche de chaux sodée afin de séparer la matière organique qu'on doit analyser de l'oxalate de chaux ; de C en D on place un mélange de chaux sodée et de matière organique à analyser ; de D en E on met une colonne de chaux sodée et on termine de E en F par des morceaux de verre concassés, préalablement chauffés au rouge. Le verre sert simplement pour empêcher la matière de tomber lorsqu'on renverse le tube. On entoure ensuite celui-ci d'une feuille de clinquant, puis on y adapte un tube de Liebig FG à trois boules, après y avoir introduit, à l'aide d'une pipette, de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique titré étendu au dixième. On chauffe alors l'appareil, en commençant par la chaux sodée et en continuant progressive-

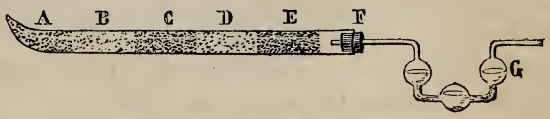

Fig. 187.

ment jusqu'à l'oxalate de chaux. Quand l'opération est terminée, on chauffe l'oxalate de chaux pour balayer les gaz. L'acide oxalique, en se décomposant, donne lieu à un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. Ce dernier se combine avec l'azote, tandis que l'acide carbonique s'unit à la soude. L'ammoniaque formée est absorbée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique que l'on a introduit dans le tube de Liebig FG. On prend alors la dissolution acide, on l'évapore. L'excès d'acide s'en va. On pèse le sulfate d'ammoniaque, et de son poids on en déduit le poids de l'ammoniaque, et par suite celui de l'azote. Si l'on a fait usage d'acide chlorhydrique, on traite le chlorhydrate d'ammoniaque par le chlorure de platine. On obtient un chlorure double de platine et d'ammoniaque qui n'est pas complétement insoluble dans l'eau; mais si l'on ajoute à la liqueur un mélange d'alcool et d'éther, on rend le sel complétement insoluble. Il suffit de filtrer le liquide, d'évaporer le sel dans une étuve à 100° et de le peser pour avoir le poids de l'ammoniaque et par suite celui de l'azote.

On peut déterminer d'une manière plus rapide la quantité d'azote contenue dans la matière à analyser par la méthode volumétrique. Pour cela, on incorpore 61 gr. 25 d'acide sulfurique pur dans un litre d'eau. 100 centimètres cubes de la liqueur contiennent donc 6 gr. 125, et une pipette de 10 centimètres cubes, contenant 0 gr. 6125 d'acide normal, saturera 0 gr. 2125 d'ammoniaque et donnera en azote 0 gr. 175. Cela posé, supposons qu'on ait analysé 1 gramme d'engrais par la chaux sodée, et supposons qu'on ait mis dans le tube de Liebig 28^{cc},1 d'une dissolution d'acide sulfurique normal devant saturer 0 gr. 2125 d'ammoniaque et donnant 0 gr. 175 d'azote. Si dans l'engrais il y a de l'ammoniaque qui a commencé à saturer l'acide, il est évident qu'il ne faudra plus autant d'eau de chaux pour saturer l'acide sulfurique. On fait donc de l'eau de chaux, puis on cherche, par une expérience préliminaire, combien il en faut pour saturer 28^{cc},1 de l'acide normal, après l'avoir coloré par un peu de teinture de tournesol. Cela fait, on vide la liqueur acide qui doit contenir de l'ammoniaque dans un verre, on la teinte avec une goutte ou deux de tournesol, puis on verse peu à peu dedans de l'eau de chaux jusqu'à ce que la nuance revienne au bleu. On lit le nombre de divisions marquées par la burette. Supposons qu'on ait employé 6 divisions, on pose la proportion suivante : $28{,}1 : 0{,}175 :: 6 : x$, d'où $x = 0$ gr. 037 d'azote. Ainsi, dans cet engrais il y aurait 4 pour cent d'azote. Il y a une restriction à faire lorsqu'on effectue une analyse, parce que dans un engrais il peut

y avoir de l'azote provenant des azotates ou des azotites et de l'azote appartenant à des matières organiques. Jusqu'ici l'analyse n'a pu encore distinguer ces deux sources d'azote.

1442. **Détermination de la formule chimique.** — Supposons qu'on ait fait l'analyse de 500 milligrammes d'acide acétique cristallisable. Le milligramme étant pris pour unité dans l'analyse chimique, on trouve, par exemple, en eau 300 milligrammes et en acide carbonique 734 milligrammes. Or l'eau contenant le $\frac{1}{9}$ de son poids en hydrogène ou 11 pour 100, on prendra les 0,11 de 300 milligrammes, ce qui donne $300 \times 0{,}11 = 33^{cc},0$ en hydrogène. L'acide carbonique renfermant les $\frac{6}{22}$ ou les $\frac{3}{11}$ de son poids en carbone, on prendra les $\frac{3}{11}$ de 734, ce qui donne $734 \times \frac{3}{11} = \frac{2202}{11} = 200^{cc}$ en carbone. Si de 500 milligrammes on retranche $33{,}0 + 200$ ou 233,0, le reste 267 milligr. 0 représentera le poids de l'oxygène.

Pour avoir l'équivalent correspondant, il suffira de diviser chacun des nombres par l'équivalent de l'élément. Ainsi $\frac{267}{8} = 33{,}3$ (oxygène) $\frac{33}{1}$, $0 = 33{,}3^c$ (hydrogène) et $\frac{200}{6} = 33{,}3$ (carbone).

Les rapports des quantités au poids de leurs équivalents respectifs étant constants, on pourrait représenter l'acide acétique par la formule CHO ou un de ses multiples. Pour déterminer l'équivalent réel de l'acide acétique, on combine ce dernier avec une base, on cherche, par exemple, quelle est la quantité de cet acide qui sature un équivalent de potasse ou 47 grammes, et comme on trouve par l'analyse que c'est 60 grammes, on en conclut, CHO égalant 15, que la quantité d'acide doit être représentée par 4×15, ce qui donne pour formule $C^4H^4O^4$.

SUBSTANCES ORGANIQUES

On peut ranger les substances organiques en trois groupes principaux : les *substances acides*, les *substances basiques* et les *substances neutres*. Nous suivrons cet ordre dans l'étude des matières organiques.

ACIDES ORGANIQUES

Le nombre des acides organiques est très-considérable, il est peu de matières organiques qui n'en contiennent pas. Parmi les acides organiques, les plus remarquables sont : l'*acide acétique*, l'*acide formique*, l'*acide tartrique*, l'*acide citrique*, l'*acide oxalique*, l'*acide malique*, l'*acide lactique*, l'*acide butyrique*.

ACIDE ACÉTIQUE ($C^4H^4O^4$) ou $C^4H^3O^2 \left| \begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix} \right.$

1443. **Historique.** — L'acide acétique ou vinaigre est connu de toute antiquité : les alchimistes savaient préparer le *vinaigre radical* ou l'acide acétique en cristaux. L'acide acétique existe dans la séve de la plupart des plantes, il se produit dans une foule de circonstances. Lorqu'on distille certaines matières organiques, du bois, à vase clos, on produit un liquide qui est de l'acide acétique. Cependant toute espèce de bois ne pourrait pas servir à la production de cet acide. Ainsi la sciure de bois, la paille, distillées en vase clos, donnent des charbons poreux analogues à celui qui sert à préparer le *charbon de Paris,* mais ne produisent pas d'acide acétique.

On distingue deux sortes d'acide acétique d'après le mode de préparation, savoir : l'*acide acétique* appelé *acide pyroligneux ou vinaigre de bois,* parce qu'il est obtenu par la distillation du bois à vase clos, et l'acide acétique ou vinaigre ordinaire, qu'on obtient en oxydant le vin, l'alcool, la bière, le cidre.

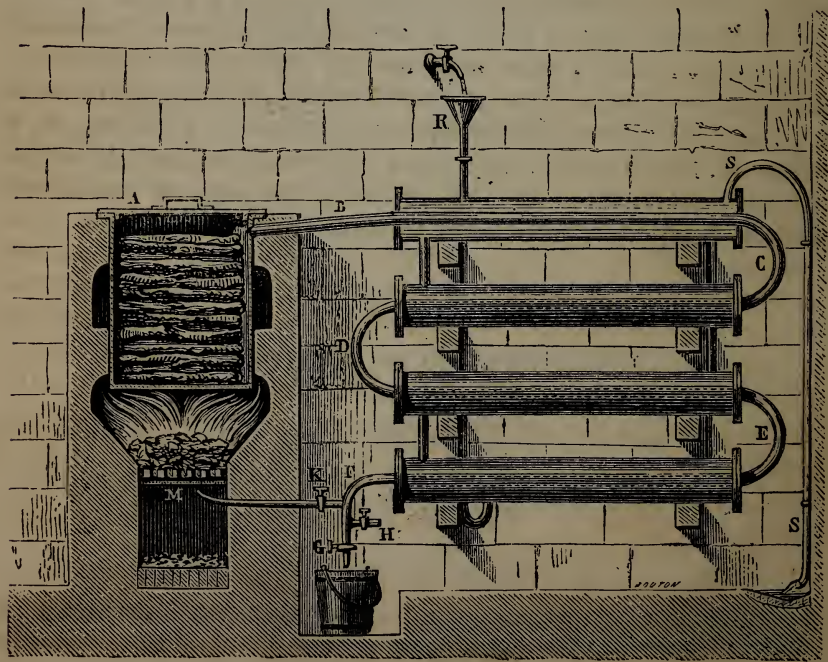

Fig. 188

1444. **Préparation de l'acide acétique par la distillation du bois.** — Dans une caisse de fonte ou de tôle A (fig. 188) on intro-

duit plusieurs stères de bois à la fois, puis on ferme la caisse et on la chauffe par la partie inférieure. La chaleur circule autour de l'appareil, décompose bientôt le bois en carbone qui reste dans la caisse et en produits volatils qui s'échappent par les tubes B, C, D, E, F, et se rendent par l'ouverture G, lorsqu'ils ont été condensés à l'état liquide, dans un baquet. Les produits non condensables sont dirigés par le tube K M sous le foyer et servent à chauffer l'appareil ; mais s'ils sont en quantité suffisante, on les recueille à l'aide d'un tube H. Par un tuyau R on fait tomber de l'eau qui vient d'abord circuler autour du tube F E, de là elle remonte autour de E D, de C B et vient sortir par le tube S S.

La méthode de refroidissement varie selon les localités et les appareils. De tous les produits liquides et volatils qui se condensent, il n'y a que l'acide acétique, l'*acétone* et l'*alcool méthylique* qu'on utilise. Le liquide impur qu'on recueille renferme principalement de l'eau de goudron, un peu d'esprit de bois et de l'acide acétique. On enlève d'abord le goudron qui surnage, puis on distille le liquide dans un alambic. L'alcool de bois, qui bout vers 65°, passe le premier à la distillation, l'acide acétique ou acide pyroligneux distille ensuite.

L'alcool de bois qu'on retire dans cette distillation est employé comme combustible et comme dissolvant des matières résineuses.

L'acide pyroligneux obtenu après une première distillation a une saveur de goudron très-prononcée. Pour le purifier, on le mêle avec de la chaux, puis on transforme l'acétate de chaux formé en acétate de soude, en versant sur le mélange une dissolution de sulfate de soude. Par suite de la décomposition, il se forme du sulfate de chaux, qui retient les matières goudronneuses, et de l'acétate de soude. Le sulfate de chaux se dépose d'abord et l'acétate de soude décanté est ensuite purifié par une cristallisation. Comme l'acétate de soude est assez stable, tandis que les matières goudronneuses qu'il renferme encore sont plus volatiles, on fait fondre l'acétate de soude dans une chaudière de fonte peu profonde, puis on le dissout dans l'eau et on filtre la liqueur. L'acétate de soude donne alors en cristallisant des cristaux débarrassés des matières charbonneuses. C'est de cet acétate de soude qu'on retire l'acide acétique.

1445. **Traitement de l'acétate de soude.** — Dans l'origine, on traitait l'acétate de soude par un excès d'acide sulfurique, il se formait du sulfate de soude insoluble dans l'acide sulfurique ; on décantait la liqueur, qui était l'acide acétique des arts. Mais l'acide ainsi obtenu contient encore toutes les impuretés de l'acide sulfurique ; il peut renfermer de l'arsenic provenant des

pyrites employées à la préparation de l'acide sulfurique, ce qui est un danger lorsqu'on veut faire servir l'acide acétique dans l'économie domestique. Pour éviter cet inconvénient, on distille de nouveau l'acide acétique dans un alambic de grès.

Ce mode de fabrication a été réalisé avec de grands perfectionnements par les frères Mollerat à Rouen.

1446. **Préparation du vinaigre ordinaire.** — La préparation du vinaigre est fondée sur ce principe que tous les liquides alcooliques peuvent donner du vinaigre; mais le plus ordinairement, c'est avec le vin et l'alcool qu'on prépare le vinaigre.

1447. **Procédé orléanais.** — Sous un hangar dont la température est de 30° à 35° degrés, on place des barriques d'une capacité de 200 litres environ, on les remplit aux deux tiers de vin, puis on ajoute du vin qui a déjà fermenté et qu'on désigne sous le nom de *mère de vinaigre.* Après quelques jours il se forme à la surface du liquide une peau qui indique que le vin s'est transformé en *vin aigre* ou vinaigre; on soutire de temps en temps une portion du liquide à l'aide d'un robinet placé à la partie inférieure du tonneau, et on achève de remplir ce dernier avec du vin. Ce procédé, quoique très-bon, n'est pas toujours suivi, parce qu'il est lent.

1448. **Théorie du vinaigre.** — Ce qui transforme le vin en vinaigre, c'est le contact de l'air et la présence d'êtres vivants qui apparaissent, sous la forme d'une pellicule mince, à la surface du liquide alcoolique. Ces êtres constituent les *mycodermes du vinaigre* ou la *mère de vinaigre;* ils jouissent de la propriété de prendre de l'oxygène à l'air et de le fixer sur l'alcool du vin pour le transformer en acide acétique. En effet, l'alcool ayant pour formule $C^4H^6O^2$, si on lui ajoute quatre équivalents d'oxygène, il se transforme en acide acétique et en eau :

$$C^4H^6O^2+O^4=C^4H^4O^4+2HO.$$

Le mycoderme agit comme la mousse de platine qui, en contact avec de l'alcool, fixe sur lui de l'oxygène et le transforme en acide acétique.

On fait l'expérience en plaçant sur une assiette, sous une cloche, de la mousse de platine avec un peu d'alcool. Au bout de quelques heures, une combustion ayant lieu, l'alcool se trouve changé en acide acétique, rougissant le tournesol bleu.

Dans les grandes fabriques de vinaigre par l'acidification du vin, on voit se développer dans le liquide de petits animalcules ressemblant à des anguilles. Ces êtres, qui ne peuvent vivre qu'au contact de l'air, se portent vers les parois des tonneaux, sentant

bien que le voile qui constitue la pellicule à la surface du liquide leur est nuisible. On peut remarquer qu'ils cherchent par tous les moyens possibles à faire tomber cette pellicule au fond du tonneau. Ils vivent alors aux dépens de l'air, si l'alcool se trouve en grand excès; mais si, l'action se prolongeant trop, l'alcool vient à manquer, le mycoderme détermine l'oxydation de l'acide acétique, il le transforme alors en eau et en acide carbonique. C'est M. Pasteur qui a développé particulièrement la théorie de l'acétification de l'alcool par les mycodermes.

1449. **Procédé allemand.** — On prépare plus rapidement le vinaigre de la manière suivante : on prend un grand tonneau (fig. 189) divisé en trois compartiments par deux fonds percés de trous; dans les trous du fond C D on fait passer des bouts de corde retenus par des nœuds, puis entre les deux compartiments, en K, on met des copeaux de hêtre, on verse ensuite de l'alcool par le tube A; le liquide s'écoule alors lentement le long des cordes, passe sur les copeaux qui se recouvrent rapidement d'un voile de mycoderme de vinaigre, et se rend à la partie inférieure, où il est extrait en F à l'aide d'un robinet. Des ouvertures pratiquées en E permettent à l'air de circuler à l'intérieur. Selon les besoins, on fait remonter le vinaigre à l'aide d'une pompe dans le premier compartiment pour faire passer de nouveau le liquide par le tube B sur les copeaux et le concentrer à volonté. On démontre que ce n'est pas l'air qui acidifie le liquide, mais le mycoderme, en plaçant dans deux éprouvettes à pied des copeaux de hêtre et en mettant dans l'une d'elles de la *mère de vinaigre.* Quand on fait passer sur ces copeaux ainsi disposés de l'alcool, on constate que celui-là seul est transformé en vinaigre qui a été mis en contact avec le mycoderme. La présence du mycoderme acétique est donc nécessaire pour absorber l'oxygène à l'air et le transporter sur le liquide.

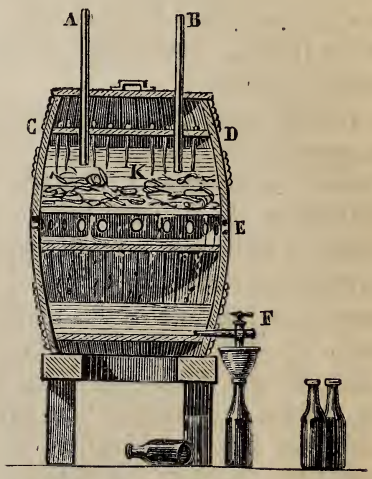

Fig. 189.

Ce procédé est très-expéditif, mais il ne convient que pour l'acétification de l'alcool, à cause de la rapidité avec laquelle la réaction se produit; il se développe de la chaleur qui donne lieu à la formation d'un peu d'aldéhyde, ce qui est une cause de

perte en alcool. En outre, le vinaigre fabriqué par ce procédé n'a pas l'arome du vinaigre de vin fait à une température plus basse.

Dans les fermes, on prépare par le même procédé du vinaigre pour les besoins domestiques en oxydant, à l'aide de la mère du vinaigre, de l'eau-de-vie, de la bière, du cidre, en un mot un liquide alcoolique sucré.

1450. **Propriétés physiques de l'acide acétique.** — L'acide acétique monohydraté ou au maximum de concentration est solide jusqu'à la température de 17° environ ; il cristallise en lames blanches très-brillantes ; l'acide liquide peut être refroidi souvent jusqu'à 0° et au-dessous sans cristalliser ; mais dès qu'on introduit dans le liquide une pointe de verre, un cristal, il devient solide. L'acide acétique cristallisable n'a pas encore été utilisé ; c'est un acide faible, susceptible d'être déplacé dans un composé par les autres acides.

L'acide acétique monohydraté a une odeur vive et pénétrante, sa saveur est franchement acide ; il a pour densité 1,063 ; mais sa densité augmente à mesure qu'il absorbe de l'eau ; il est à son maximum de densité lorsqu'il renferme deux équivalents d'eau. L'acide acétique monohydraté bout vers 120°, la densité de sa vapeur, déterminée par M. Dumas, est 2,08 ; elle présente cette particularité qu'elle donne trois volumes de vapeur par équivalent. Ce fait était singulier, parce que les autres liquides n'en donnent que quatre ou deux. M. Cahours a expliqué cette anomalie en faisant voir que si l'on prend la densité de la vapeur d'acide acétique à la température de 240° au lieu de la prendre à la température de 140°, on obtient quatre volumes ; ce qui indique que la constitution des différentes vapeurs varie avec la température.

1451. **Propriétés chimiques de l'acide acétique.** — L'acide acétique monohydraté libre ou combiné, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en acide carbonique et en acétone, qui est un liquide en usage aujourd'hui comme dissolvant des résines. Par exemple, lorsqu'on fait passer un courant d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, une décomposition a lieu, il se fait de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acétone :

$$2(C^4H^3O^3,HO)=2HO+2CO^2+C^4H^6O^2.$$

L'acide acétique en vapeur brûle avec une flamme bleue peu lumineuse. L'acide azotique est sans action sur lui ; mais l'acide periodique le transforme en acide carbonique et en acide formique. Quand on fait passer un courant de chlore sur de l'acide acétique, l'hydrogène de l'acide est remplacé en partie par le chlore et

donne lieu à un certain nombre de dérivés chlorés. C'est ainsi qu'on prépare le *chloral* ou l'*aldéhyde chloré*, qui a pour formule $C^4HCl^3O^2$. M. Dumas, en exposant au soleil un flacon plein de chlore mêlé à de l'acide acétique, a constaté que le flacon finissait par se décolorer et que le chlore disparaissait en donnant naissance à une matière cristallisable nommée par lui *acide chloro-acétique* ou *vinaigre chloré*, représentée par la formule $C^4Cl^3O^3+HO$.

Au point de vue théorique, ces réactions ont de l'importance, parce qu'elles démontrent que le chlore peut se substituer à l'hydrogène dans un composé ternaire comme dans un composé binaire. Uni avec les bases, l'acide acétique forme des sels qui ont reçu beaucoup d'applications dans l'industrie.

1452. **Caractère distinctif de l'acide acétique.** — L'acide acétique peut toujours être reconnu soit à son odeur, soit à ses produits. Quand on distille un acétate ou de l'acide acétique avec de l'acide arsenieux, on obtient une liqueur caractéristique appelée *oxyde de cacodyle* ou *liqueur de Cadet*, dont l'odeur repoussante suffit pour reconnaître la présence de l'acide acétique.

1453. **Falsification du vinaigre.** — Le vinaigre doit renfermer les corps qui existent dans le vin. Autrefois on falsifiait souvent le vinaigre avec de l'acide sulfurique. On constate la présence de cet acide à l'aide d'une dissolution de baryte qui forme du sulfate de baryte insoluble. Si le vinaigre renfermait de l'acide chlorhydrique, il se produirait avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent insoluble dans les acides. Mais si le précipité se dissout dans l'acide nitrique, on ne peut pas dire que le précipité est formé par un chlorure. Dans le vinaigre de vin on ne doit trouver que les éléments du sucre de la vigne ; dans le vinaigre de bois, on peut rencontrer des chlorures provenant de l'eau que l'on ajoute pour l'étendre.

1454. **Usages de l'acide acétique.** — L'acide acétique est employé en grande quantité dans les laboratoires, dans les arts, et dans l'économie domestique, sous le nom de vinaigre. Dans les laboratoires il sert comme dissolvant. Par exemple, lorsqu'on veut rendre soluble du carbonate de chaux, du phosphate de chaux, certaines matières colorantes comme le rouge d'aniline, certaines résines, on a recours à l'acide acétique. Souvent, dans une analyse ou dans un composé, on a intérêt à ne pas introduire d'acide chlorhydrique, on le remplace par l'acide acétique, qui se décompose facilement sous l'action de la chaleur. En teinture on emploie beaucoup l'acide acétique, parce qu'il n'attaque pas les fibres textiles comme l'acide sulfurique.

En médecine, le vinaigre radical est employé comme excitant,

on le fait respirer pour ranimer les sens en cas de syncope. A cet usage on introduit un peu de vinaigre concentré dans de petits flacons remplis de sulfate de potasse, l'acide imprègne ce sel sans le décomposer. Dans l'analyse chimique, on s'en sert comme dissolvant et comme moyen de distinguer l'oxalate de chaux du phosphate de chaux. Ce dernier, en effet, se dissout dans l'acide acétique, tandis que le premier y est insoluble.

ACÉTATES

L'acide acétique combiné avec les bases forme un grand nombre d'acétates qui ont reçu des applications industrielles.

1° *Acétate de chaux.* L'acétate de chaux distillé à vase clos donne l'*acétone*, qui est employé comme dissolvant des résines et de certaines matières colorantes. En médecine, l'acétate de chaux a été conseillé comme excitant et comme fondant contre les scrofules.

2° *Acétate de soude.* L'acétate de soude, qu'on appelle *pyrolignite de soude,* traité par l'acide sulfurique, donne par la distillation l'acide acétique ou vinaigre de bois. En médecine, à la dose de 2 à 8 grammes, il sert comme fondant et comme diurétique; à plus haute dose il agit comme purgatif.

3° *Acétate ferreux.* L'acétate ferreux ou le pyrolignite de fer en usage dans la teinture et l'impression en noir, sous le nom de *cuve au noir,* s'obtient en chauffant de l'acide acétique à 40° ou 50° et en versant le liquide dans des tonneaux remplis de vieille ferraille bien nettoyée. On laisse le tout en digestion pendant quelques jours avant de s'en servir.

Pour l'impression on pourrait précipiter le sulfate ferreux par l'acétate plombique ou par l'acétate calcique.

4° *Acétate de plomb.* L'acétate de plomb se présente sous plusieurs états : à l'état d'*acétate neutre,* il porte le nom de *sel de Saturne* ou de *sucre de Saturne;* on le prépare en traitant la litharge par l'acide acétique. Ce sel sert dans l'impression comme mordant. En médecine, on en fait usage à l'intérieur comme astringent et résolutif, pour combattre les diarrhées rebelles. Dans les laboratoires, il est employé comme réactif de l'hydrogène sulfuré ou des sulfhydrates.

A l'état d'*acétate bibasique,* d'*acétate tribasique,* d'acétate *sexbasique,* il constitue des sels dont le plus utilisé est l'*extrait de Saturne,* qu'on prépare en faisant bouillir 9 parties d'eau avec 3 parties d'acétate de plomb cristallisé et 1 partie de litharge. En médecine, on en fait usage extérieurement comme siccatif astrin-

gent et résolutif. C'est ce sel qu'on applique presque toujours sur les entorses, les brûlures, les engelures, en un mot sur les contusions.

5° *Acétate de cuivre.* L'acétate de cuivre porte différents noms selon sa composition. A l'état neutre, on le connaît sous le nom de *verdet cristallisé* ou de *cristaux de Vénus.* Il se prépare par le mélange de solutions chaudes d'acétate de soude et de sulfate de cuivre. Par le refroidissement, l'acétate cuivrique se dépose en beaux cristaux. Cet acétate est particulièrement employé en médecine à la place du sulfate de cuivre, il est plus actif.

A l'état bibasique, il constitue le *vert-de-gris.* On l'obtient, aux environs de Montpellier, en abandonnant à l'air des lames de cuivre provenant des doublures de navire, avec du marc de raisin. Le *vert-de-gris* sert dans la teinture noire et comme réserve. En médecine, on en fait usage comme escarotique, tantôt en poudre et tantôt en dissolution dans l'huile ou dans un corps gras.

6° *Acétate d'alumine.* L'*acétate* ou le *pyrolignite d'alumine,* préparé en traitant une dissolution d'alun ou de sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb, sert surtout dans l'impression comme mordant pour coton.

ACIDE FORMIQUE ($C^2H^2O^4$)

1455. **Historique.** — L'acide formique tire son nom des fourmis. C'est Samul Fischer qui le découvrit le premier, en 1760, dans les fourmis rouges. On a rencontré cet acide dans les chenilles, à l'extrémité des poils, dans la germination.

1456. **Préparation de l'acide formique.** — D'après M. Berthelot, on obtient rapidement de l'acide formique en distillant un mélange d'acide oxalique, de glycérine et d'eau. On ne doit pas dépasser la température de 100° pour que la distillation se fasse bien. En présence de la glycérine, l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique et en acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Au bout de 12 à 15 heures, il ne reste plus dans l'appareil que de la glycérine qui peut servir à une nouvelle opération. On pourrait aussi distiller dans une grande cornue un mélange d'amidon, de bioxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau. La matière se boursoufle et laisse passer l'acide formique dans un ballon refroidi. Il suffit alors de traiter cet acide par de l'oxyde de plomb pour faire un formiate de plomb, et de décom-

poser ce formiate par de l'acide sulfurique ou de l'hydrogène sulfuré.

1457. **Propriétés de l'acide formique.** — L'acide formique a beaucoup d'analogie avec l'acide acétique, c'est ce qui les a fait confondre pendant longtemps. Cet acide est liquide et incolore, doué d'une odeur piquante et d'une saveur très-acide; il jouit de la propriété réductrice. Par exemple, un sel d'or, un sel d'argent en contact avec lui, sont réduits immédiatement à l'état métallique. Quand on chauffe de l'acide formique concentré avec de l'acide sulfurique, on obtient de l'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue. L'acide formique, comme l'acide acétique, peut se combiner avec les bases et constituer des sels. Le formiate d'ammoniaque chauffé à 100° se décompose en acide cyanhydrique et en eau; mais ce qui est remarquable, c'est que le formiate d'ammoniaque n'est pas vénéneux, tandis que l'acide cyanhydrique est un poison très-violent.

1458. **Usages de l'acide formique.** — L'acide formique n'a pas d'usage, mais il est certain qu'un jour on s'en servira comme agent réducteur en photographie et en teinture. Dans les laboratoires, on pourrait l'employer à la préparation de l'oxyde de carbone. En effet, l'acide formique ou un formiate traité par l'acide sulfurique à l'aide de la chaleur, donne de l'oxyde de carbone. En médecine, on l'a conseillé contre les rhumatismes et les vieux ulcères.

ACIDE TARTRIQUE ($C^8H^6O^{12}$)

1459. **Historique.** — L'acide tartrique est très-répandu dans la nature, il existe dans les fruits et particulièrement dans la lie de vin ou dans le tartre qui se dépose à l'intérieur des tonneaux. C'est Scheele qui l'a découvert le premier, en 1770, dans le tartre du vin, qui est de l'acide tartrique combiné avec de la potasse ou de la chaux. Le dépôt de tartre qui se forme à l'intérieur des tonneaux de vin tient à ce que la matière sucrée étant transformée en alcool, le tartre qui reste est très-peu soluble dans l'eau alcoolisée. Lorsqu'on fait dissoudre les cristaux de tartre dans de l'acide chlorhydrique étendu, si on les fait ensuite évaporer et cristalliser de nouveau, on a la *crème de tartre,* qui sert à la préparation de l'acide tartrique.

1460. **Préparation de l'acide tartrique.** — On fait bouillir une dissolution de crème de tartre (bitartrate de potasse) avec de

la craie, on ajoute du calcaire tant qu'il se produit une effervescence, on obtient ainsi du tartrate neutre de chaux insoluble et du tartrate de potasse soluble. Lorsqu'on veut retirer tout l'acide tartrique de la crème de tartre, on décante la liqueur sur du chlorure du calcium ; il se forme un dépôt de tartrate de chaux insoluble et une dissolution de chlorure de potassium. On traite alors le précipité par l'acide sulfurique, et on filtre la liqueur. Le sulfate de chaux reste sur le filtre et la liqueur évaporée donne de l'acide tartrique. Pour purifier les cristaux, on les fait dissoudre et cristalliser de nouveau.

1461. **Propriétés de l'acide tartrique.** — L'acide tartrique cristallise en gros cristaux prismatiques à base rhomboïdale oblique ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'esprit de bois, mais non dans l'éther. A l'air sec, cet acide se conserve indéfiniment. L'acide tartrique se combine avec deux équivalents d'eau ; uni aux bases, il forme deux séries de sels : les tartrates neutres, dans lesquels les deux équivalents d'eau sont remplacés par deux équivalents de base ; et les bitartrates ou les tartrates acides, dans lesquels un équivalent d'eau est remplacé par un équivalent de base, ce qui constitue en réalité les tartrates doubles.

1462. **Action de la chaleur.** — Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique peut perdre une portion de son eau ou même la totalité, selon la température. Il peut aussi se décomposer par la calcination en répandant une odeur de caramel et en donnant lieu à du charbon, qui engendre de l'acide carbonique.

En 1822, M. Kestner, de Thann, obtint avec certains raisins des Vosges un acide tartrique qui n'avait pas les mêmes propriétés que l'acide tartrique ordinaire. On donna d'abord à cet acide le nom d'*acide thannique ;* plus tard, cette dénomination parut mauvaise à cause de la similitude de nom avec l'*acide tannique ;* on l'appela *acide paratartrique* ou *acide racémique,* lorsque Gay-Lussac et Berzélius eurent démontré que l'acide thannique était un acide isomérique de l'acide tartrique. Biot avait découvert, quelque temps auparavant, que l'acide tartrique jouissait de la propriété de dévier à droite un rayon de lumière polarisée. Plus tard, M. Pasteur démontra que l'acide paratartrique déviait à gauche le même rayon de lumière polarisée ; il transforma de l'acide tartrique en acide paratartrique, en chauffant certains tartrates avec des bases organiques. Cette découverte est importante au point de vue de l'industrie, parce que l'acide paratartrique est moins soluble dans l'eau que l'acide tartrique ; employé

dans l'impression comme enlevage, il ne produit pas le même effet.

1463. **Caractères particuliers de l'acide tartrique.** — L'acide tartrique pur, brûlé sur une lame de platine, répand une odeur de caramel et ne laisse pas de résidu ; dissous dans l'eau, il ne précipite pas par le chlorure de baryum ; s'il fait un précipité, c'est qu'il contient des traces d'acide sulfurique. Avec les oxydes, il donne lieu à des sels doubles. Par exemple, lorsqu'on verse une dissolution d'acide tartrique dans un sel d'alumine, dans un sel de manganèse ou de sesquioxyde de fer, on ne précipite plus ces bases par l'ammoniaque ou par la potasse ; il se forme, dans ces circonstance, des tartrates doubles solubles et indécomposables par un excès d'alcali. Cette propriété fait jouer un grand rôle à l'acide tartrique dans la teinture, dans l'impression et dans les analyses chimiques.

1464. **Usages de l'acide tartrique.** — L'acide tartrique est employé dans les laboratoires comme réactif pour distinguer la potasse de la soude ; il sert aussi à empêcher la précipitation de certaines bases. Par exemple, lorsque dans une dissolution de sulfate de cuivre on verse de la potasse ou de la soude, on a un précipité bleu d'hydrate de cuivre ; mais si dans la dissolution du sel de cuivre on a ajouté à l'avance de l'acide tartrique, le précipité ne se forme plus. En teinture, l'acide tartrique est employé le plus souvent en combinaison avec la potasse, sous la forme de crème de tartre ; on s'en sert cependant à l'état d'acide tartrique pour le montage de la soie en carmin d'indigo, et comme enlevage sur mordant ou sur réserve. L'acide tartrique sert à préparer l'eau gazeuse des ménages, par l'action de cet acide sur le bicarbonate de soude. En médecine, on lui préfère l'acide citrique, qui est d'un prix moins élevé.

TARTRATES

L'acide tartrique, en se combinant avec les bases, forme des sels dont plusieurs ont reçu un grand nombre d'applications.

CRÈME DE TARTRE

1465. **Historique.** — La crème de tartre provient de la lie de vin qui reste dans les tonneaux. On a donné à ce produit le nom

de *crème de tartre,* parce que, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de tartre, le bitartrate de potasse, qui est la *crème de tartre,* vient le plus souvent à la surface du liquide.

1466. **Préparation.** — On retire des tonneaux de vin une couche épaisse de lie de vin sous le nom de tartre cru ; on la dessèche, puis on la pulvérise et on la fait dissoudre dans l'eau bouillante. Après le refroidissement, au bout de quelques jours, on obtient des cristaux qu'on redissout, on y ajoute de l'argile et du noir animal pour décolorer la matière, on filtre ensuite la liqueur et on la fait évaporer. Les cristaux ainsi obtenus portent le nom de *crème de tartre* ou de *bitartrate de potasse.*

1467. **Propriétés de la crème de tartre.** — La crème de tartre est peu soluble dans l'eau ; elle est insoluble dans l'alcool. Ce sel a une saveur acide ; il cristallise en cristaux grenus. Calciné, le bitartrate de potasse donne un résidu noir formé de charbon et de carbonate de potasse qui porte le nom de *flux noir.* Ce flux est employé dans les analyses chimiques comme fondant et comme agent réducteur. Par opposition, on donne le nom de *flux blanc* au résidu qu'on obtient en calcinant un mélange de crème de tartre et de nitre. Ce flux est aussi utilisé dans les analyses comme fondant. On le produit facilement en calcinant un mélange de 1 partie de crème de tartre et de 2 parties de nitre.

1468. **Usages de la crème de tartre.** — La crème de tartre est particulièrement en usage pour la teinture sur laine; elle empêche le feutrage de cette dernière et les dépôts d'oxydes ou de matières terreuses dans les bains de teinture; elle facilite la fixation des matières colorantes et avive certaines couleurs. La crème de tartre est un réactif qui sert à dissoudre certaines bases. Par exemple, lorsqu'on a un mélange d'oxydes d'étain et d'antimoine, on peut les distinguer par la crème de tartre, qui dissout l'oxyde d'antimoine et ne dissout pas l'oxyde d'étain. Avec la crème de tartre on prépare le *sel de seignette* ($KO,NaO,C^8H^4O^{10}+7HO$), qui est un tartrate double de potasse et de soude. Ce sel se présente sous forme de cristaux volumineux ; il est employé, en médecine, comme léger purgatif. On fait encore usage comme purgatif de la *crème de tartre soluble,* qui s'obtient en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre avec un tiers d'acide borique. La matière desséchée et évaporée devient alors très-soluble dans l'eau froide. A petite dose, la crème de tartre est employée comme rafraîchissant, et à haute dose comme purgatif.

ÉMÉTIQUE

1469. **Historique.** — Dans l'origine, on donnait le nom d'*émétique* à un tartrate double de potasse et d'antimoine, représenté par la formule $(KO+Sb^2O^3)C^8H^4O^{10}+2HO$. Ce sel était déjà connu au quinzième siècle. Plus tard, on reconnut que le sesquioxyde d'antimoine pouvait être remplacé par un sesquioxyde d'un autre métal ; enfin on remarqua que la soude, la baryte, la chaux pouvaient aussi prendre la place de la potasse; on donna donc le nom d'*émétique* en général à un tartrate double ayant pour base un protoxyde et un sesquioxyde.

L'émétique proprement dit, c'est-à-dire le tartrate double de potasse et d'antimoine, est connu sous les noms de *tartre stibié, émétique antimonié.*

1470. **Préparation de l'émétique.** — On prépare l'émétique ordinaire en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre avec de l'oxyde d'antimoine ou de l'oxysulfure d'antimoine, on filtre la liqueur et on la fait évaporer pour avoir de beaux cristaux.

1471. **Propriétés de l'émétique.** — L'émétique a une saveur métallique désagréable ; il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Les acides, les alcalis, les terres alcalines le décomposent. Ce sel est le vomitif par excellence ; il est vénéneux.

1472. **Usages de l'émétique.** — L'émétique est employé en médecine comme vomitif énergique et comme purgatif; son contre-poison est une infusion de noix de galle qui le précipite de ses dissolutions. Lorsqu'on chauffe de l'émétique avec du noir de fumée, on produit un alliage d'antimoine et de potassium qui s'enflamme à l'air humide et détone. On fait aussi usage d'un tartrate double de potasse et de cuivre, sous le nom de *liqueur de Felhing,* pour reconnaître la présence du sucre de glucose qu'on introduit quelquefois comme falsification dans les confitures, dans le miel, dans les sirops.

ACIDE CITRIQUE $(C^{12}H^8O^{14}+2HO)$

1473. **Historique.** — L'acide citrique a été retiré du citron, pour la première fois, par Scheele, en 1784; il existe dans un grand nombre de fruits acides tels que les oranges, les groseilles et dans la plupart des fruits rouges.

1474. **Préparation.** — Sur les côtes de la mer Méditerranée, en Italie, en Espagne, en Portugal, on récolte beaucoup de citrons, on en exprime le jus, puis on le clarifie et on le concentre. Sous cette forme, on le vend particulièrement pour la teinture de la soie.

Lorsqu'on veut de l'acide citrique pur, on clarifie le jus de citron en le faisant chauffer avec du blanc d'œuf, puis on sature le jus par de la craie réduite en poudre; on obtient ainsi un citrate de chaux insoluble, qu'on dessèche après l'avoir lavé. Ensuite on traite ce citrate de chaux par un excès d'acide sulfurique; on obtient un sulfate de chaux très-peu soluble et de l'acide citrique qui reste en dissolution; on filtre la liqueur, on la concentre et on la fait évaporer.

Pour avoir de beaux cristaux, il faut que la solution d'acide citrique soit chargée d'un excès d'acide sulfurique.

En Angleterre, on obtient des cristaux d'acide citrique aplatis et allongés de la manière suivante : dans une caisse revêtue de plomb à l'intérieur, on établit des étages avec des lames de plomb percées de trous, puis on fait tomber dessus lentement le liquide par la partie supérieure; les cristaux qui se forment se nourrissent du liquide qui les arrose continuellement. On enlève les cristaux en retirant les étagères à volonté.

1475. **Propriétés de l'acide citrique.** — L'acide citrique ressemble beaucoup à l'acide tartrique; il a, comme lui, une saveur acide. Mis en contact avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, il produit effervescence et donne lieu à un dégagement d'acide carbonique. Ce qui distingue l'acide citrique de l'acide tartrique, c'est que l'acide tartrique donne avec l'eau de chaux un précipité de tartrate de chaux soluble dans un excès d'acide tartrique, tandis que l'acide citrique ne produit pas de précipité avec l'eau de chaux. Si, lorsqu'on verse une dissolution d'acide citrique sur de l'eau de chaux, on a un trouble, c'est parce que l'acide citrique contient de l'acide tartrique. On peut reconnaître la présence de l'acide tartrique dans l'acide citrique de la manière suivante : on fait bouillir une dissolution d'acide citrique avec de l'oxyde puce de plomb, il se fait un citrate de plomb et un tartrate, s'il y a de l'acide tartrique. Quand, pendant l'ébullition, il se produit une effervescence, on peut dire qu'il y a de l'acide tartrique, parce que cet acide se décompose en acide carbonique et en acide formique à la température de l'ébullition. On obtient un dépôt de carbonate de plomb insoluble, ce qui n'a pas lieu si l'acide citrique est pur.

On regarde l'acide citrique comme un acide tribasique, et

l'acide tartrique comme un acide bibasique. Cette propriété est mise à profit pour faire des sels doubles et triples, solubles dans l'eau. Par exemple, lorsque dans un sel de fer on ajoute de l'ammoniaque, un précipité se produit immédiatement; mais si, avant d'introduire l'ammoniaque, on ajoute de l'acide citrique ou de l'acide tartrique, le précipité n'a plus lieu, l'oxyde de fer est dissimulé. Egalement si, dans une dissolution d'alun à base de potasse, on verse de l'ammoniaque, l'alumine est précipitée; mais si, avant d'introduire l'ammoniaque, on ajoute de l'acide citrique ou de l'acide tartrique, le précipité n'a plus lieu, la base perd ses propriétés statiques. Cette propriété est souvent mise à profit dans la teinture et dans l'analyse chimique pour dissimuler la présence d'une base.

1476. **Usages de l'acide citrique.** — L'acide citrique sert comme rongeant et comme moyen d'avivage dans la teinture et dans l'impression. Par exemple, dans la teinture en rouge par le carthame, on emploie spécialement l'acide citrique. Rarement on fait usage de l'acide citrique comme enlevage; mais on se sert du jus de citron, qui agit par l'acide, pour aviver les soies teintes en noir. Comme l'acide tartrique, l'acide citrique empêche dans les bains de teinture certains oxydes de se précipiter. Par exemple, la laine, qui doit se teindre sous une influence acide, se *crispe* en présence de la plupart des acides; mise en contact avec les acides citrique ou tartrique, elle ne se feutre pas, et le bain de teinture reste clair. L'acide citrique est employé en petite quantité pour faire des limonades. Comme l'acide oxalique, il enlève les taches de rouille. Avec l'acide citrique on fait le citrate de magnésie, qui est un purgatif très-employé sous le nom de *limonade Roger.* C'est un tempérant journellement en usage dans le traitement des phlegmasies aiguës de l'abdomen, contre la jaunisse et le scorbut.

ACIDE OXALIQUE (1) ($C^2O^3,HO+2HO$) ou $C^4H^2O^8=C^4O^4\left|\begin{matrix}O^4\\H^2\end{matrix}\right.$

1477. **Historique.** — L'acide oxalique existe dans la nature à l'état de bioxalate de potasse dans l'oseille, à l'état d'oxalate de chaux particulièrement dans les lichens, enfin à l'état de pureté en petite quantité dans les pois chiches. Il est très-peu de plantes qui ne renferment de l'acide oxalique. Scheele démontra le pre-

(1) + 2HO représente l'eau d'hydratation et non de combinaison.

mier qu'on pouvait produire artificiellement l'acide oxalique en traitant du sucre, de l'amidon, par de l'acide azotique. Plus tard, Gay-Lussac fit voir qu'en chauffant de la fécule, du sucre, du bois, avec de l'hydrate de potasse, on produisait de l'acide oxalique qui se combinait à la potasse.

1478. **Préparation de l'acide oxalique.** — En Suisse, où l'oseille, à l'état sauvage, croît en abondance, on retire l'acide oxalique du bioxalate de potasse provenant de cette plante. Pour cela on exprime l'oseille pour en avoir le jus, puis on fait bouillir ce dernier pendant un certain temps pour coaguler la matière albumineuse qui finit par se déposer. On abandonne ensuite la liqueur à elle-même pendant cinq à six semaines, et le bioxalate de potasse cristallise. 100 kilogrammes d'oseille donnent environ 320 grammes de bioxalate de potasse. On dissout de nouveau ce sel et on y ajoute du carbonate de potasse, tant qu'il se produit une effervescence, pour transformer le bioxalate en oxalate neutre de potasse. On mêle ensuite à la dissolution de l'acétate de plomb, il se forme de l'oxalate de plomb insoluble et de l'acétate de potasse soluble. Filtrant la liqueur, on traite le précipité par l'acide sulfhydrique ou par l'acide sulfurique. On obtient un sulfure ou un sulfate de plomb insoluble, puis on fait évaporer la liqueur, qui donne des cristaux d'acide oxalique.

Actuellement l'acide oxalique s'obtient en faisant bouillir dans un matras de la fécule ou du sucre avec de l'acide azotique étendu. Après une ébullition de plusieurs heures, on obtient des cristaux en aiguilles qu'on fait redissoudre et cristalliser de nouveau.

En Angleterre, on fait bouillir de la sciure de bois avec une lessive de soude sous une pression de 4 à 5 atmosphères, on obtient ainsi du bioxalate de soude qu'on traite ensuite par du sulfate de baryte ; une décomposition a lieu, il se forme de l'oxalate de baryte insoluble et du sulfate de soude soluble; filtrant la liqueur, on reprend le précipité par l'acide sulfurique en excès, puis on fait évaporer la dissolution.

1479. **Propriétés physiques de l'acide oxalique.** — L'acide oxalique est blanc, il peut exister avec 1, 2, 3, 4 équivalents d'eau. Par exemple, l'acide oxalique qu'on retire de sa dissolution en cristaux a pour formule $C^2O^3,3HO$; desséché, il perd 2 équivalents d'eau, et le troisième peut être éliminé par une base; sa saveur est aigre et piquante; il est surtout soluble dans l'eau chaude.

1480. **Propriétés chimiques.** — L'acide oxalique fond vers 100°, en perdant les deux tiers de son eau de cristallisation; vers 180°,

il se décompose en partie. Cet acide ne peut pas exister sans eau. Ainsi, quand on chauffe de l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique concentré, ce dernier s'empare de l'eau et décompose l'acide oxalique en acide carbonique et en oxyde de carbone; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'oxyde de carbone par l'acide oxalique.

L'acide oxalique peut se combiner avec les bases et former des oxalates neutres, des bioxalates, et des quadroxalates. On trouve aussi des oxalates tribasiques et des oxalates doubles, comme l'oxalate double de chrome et de potasse.

Le caractère distinctif de l'acide oxalique, c'est de faire avec l'eau de chaux un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. Calciné sur une lame de platine, l'acide oxalique ne laisse aucun résidu. L'acide oxalique est un agent réducteur très-énergique, il réduit les sels d'or, les bioxydes de plomb, de manganèse, etc.

1481. **Usages de l'acide oxalique.** — L'acide oxalique est employé dans la teinture des laines et dans les enlevages. Par exemple, lorsque sur un tissu on applique un mordant de fer, un mordant d'alumine, si l'on imprime dessus de l'acide oxalique ou mieux un mélange d'acide oxalique et d'acide tartrique, on produit un enlevage. On ne pourrait pas faire usage d'acide oxalique dans la teinture sur soie, parce que si l'on rencontrait dans le bain de la chaux, de la magnésie, il se formerait un composé insoluble qui détruirait le brillant de la soie. Avec un mélange d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique, on enlève les taches de rouille sur les tissus; un fragment de sel d'étain ajouté au mélange facilite la disparition de la rouille. C'est sur ce fait que s'appuient les ménagères quand, pour faire disparaître une tache de rouille, elles chauffent dans une cuiller d'étain une dissolution de sel d'oseille. Dans les laboratoires on fait usage d'acide oxalique ou mieux d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître la présence d'un sel de chaux. On s'en sert aussi pour préparer l'oxyde de carbone. En effet, quand on chauffe de l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique, on obtient un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; mais pour avoir de l'oxyde de carbone pur par ce procédé, non-seulement il faut faire passer les gaz dans un flacon laveur, mais il faut encore agiter le gaz oxyde de carbone recueilli, avec de l'eau de chaux, pour absorber l'acide carbonique. En pharmacie, on fait des pastilles rafraîchissantes avec de l'acide oxalique; toutefois, à haute dose, l'acide oxalique est un poison.

OXALATES

Parmi les oxalates on peut remarquer les sels suivants :

1° *Le bioxalate de potasse* ou *sel d'oseille*, qui servait autrefois à la préparation de l'acide oxalique. C'est avec ce sel qu'on enlève les taches d'encre, les taches de rouille. On s'en sert aussi pour décaper le fer, parce qu'il forme de l'oxalate de fer incolore, très-soluble dans l'eau. En médecine, on le regarde comme un astringent rafraîchissant; néanmoins, à haute dose, c'est un poison.

2° *L'oxalate d'ammoniaque*, qui est le réactif des sels de chaux, à cause du précipité qu'il forme, permet de distinguer la magnésie de la chaux en dissolution, parce que les sels de magnésie ne sont jamais précipités par l'acide oxalique en présence d'un excès d'ammoniaque, tandis que la chaux est précipitée.

1482. **Action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque.** — M. Dumas a constaté autrefois qu'en chauffant dans une cornue de l'oxalate neutre d'ammoniaque, on obtenait, vers 250°, pour résidu une matière blanche cristalline à laquelle il a donné le nom d'*oxamide*. Cette matière analysée était de l'oxalate d'ammoniaque moins un équivalent d'eau, représenté par la formule C^2O^2,AzH^2. Ce chimiste a reconnu ensuite qu'il existe beaucoup de cas où un sel d'ammoniaque à acide organique, traité par la chaleur, donne pour résidu un corps qui peut être regardé comme le corps lui-même anhydre moins un équivalent d'eau. Il a donné le nom générique d'*amides* à ces corps. Le radical hypothétique AzH^2, qui peut s'unir aux métaux et constituer des amidures, est un amide. L'urée, qu'on trouve dans l'urine, est un véritable amide ; c'est du carbonate d'ammoniaque moins un équivalent d'eau. L'*oxamide* est caractérisée par la propriété de s'unir aux éléments de l'eau et de se transformer en oxalate d'ammoniaque.

M. Balard a étudié particulièrement la question des *amides;* il a découvert l'*acide oxamique* en distillant dans des conditions convenables le bioxalate d'ammoniaque.

ACIDE MALIQUE ($C^8H^4O^8,2HO$)

1483. **Historique.** — L'acide malique a été découvert par Scheele, en même temps que l'acide citrique. Il existe dans les

pommes et dans un grand nombre de fruits tels que les poires, les abricots, les fraises. Le fruit du sorbier est riche en acide malique, les feuilles de tabac en contiennent à l'état de malate de chaux.

1484. **Préparation.** — L'acide malique s'obtient en traitant le jus du fruit du sorbier ou de la joubarbe par de la chaux ou mieux par de l'acétate de plomb; il se fait un malate de chaux ou de plomb qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique, si l'on a employé la chaux, ou par l'hydrogène sulfuré, si l'on a fait usage d'acétate de plomb. La liqueur abandonnée à elle-même cristallise difficilement.

1485. **Propriétés de l'acide malique.** — L'acide malique a une saveur fraîche; traité par l'acide azotique, il se transforme à la longue en acide oxalique. Le malate de plomb présente la propriété remarquable de passer du jour au lendemain, avec ou sans le contact de l'eau, de l'état amorphe à l'état cristallin; c'est un caractère dont on se sert pour distinguer l'acide malique des autres acides organiques.

1486. **Usages de l'acide malique.** — Pris isolément, l'acide malique n'a pas d'usage; mais il joue un certain rôle dans la préparation du tabac à priser. En présence de la matière azotée qui se trouve dans le tabac, il se décompose et donne naissance à du carbonate de chaux et à de l'ammoniaque.

TABAC A PRISER

1487. **Préparation.** — Pour faire le tabac à priser, on mouille les feuilles de tabac avec de l'eau salée, on les abandonne à elles-mêmes pendant 18 mois environ; le bimalate de chaux qui existe dans la plante se décompose sous l'influence de l'azote; l'hydrogène du bimalate est enlevé; il se produit du carbonate de chaux et de l'ammoniaque. Lorsque la fermentation est terminée, on râpe le tabac à l'aide de moulins analogues aux moulins à café, puis on le fait fermenter dans des cases pour lui donner de la qualité.

ACIDE LACTIQUE ($C^4H^5O^5,HO$)

1488. **Historique.** — L'acide lactique a été découvert par Scheele; il se développe principalement dans le lait lorsqu'il est abandonné à lui-même. On le rencontre aussi dans l'organisation

végétale et animale. Le sang, l'urine, le suc gastrique en contiennent. L'acide lactique se remarque dans plusieurs fruits, dans les betteraves lorsqu'elles restent exposées à l'air. Il résulte de la décomposition des matières neutres en présence d'une substance organique azotée jouant le rôle de ferment. Cette substance est regardée comme le végétal spécial à la fermentation lactique. Par exemple, quand on met un corps neutre comme de l'amidon, du sucre, de la gomme, en contact avec de l'albumine, cette dernière, à l'air, se décompose, et en même temps la matière neutre se transforme en acide lactique.

1489. **Préparation de l'acide lactique.** — On prépare facilement l'acide lactique de la manière suivante : on mêle du lait écrémé avec du glucose et de la craie en poudre, on abandonne le mélange à lui-même pendant 10 à 12 jours, puis on évapore un peu la liqueur; le lactate de chaux finit par cristalliser au bout de quelque temps. On dissout alors le sel dans l'eau bouillante et on y ajoute de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide oxalique, on obtient un sulfate de chaux peu soluble ou un oxalate de chaux insoluble; filtrant la liqueur et la concentrant, on obtient de l'acide lactique à l'état sirupeux.

1490. **Propriétés de l'acide lactique.** — L'acide lactique est un liquide incolore, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est 1,22; comme tous les acides organiques, il produit de l'acide oxalique quand il est traité par l'acide azotique. Cet acide dissout le phosphate de chaux. Mis en contact avec le lait, il en détermine la coagulation.

1491. **Usages de l'acide lactique.** — L'acide lactique à l'état libre n'a pas d'usage. Quand on fait bouillir une dissolution d'acide lactique avec de la limaille de fer, on produit le *lactate de fer,* employé en médecine comme fortifiant, principalement pour combattre la chlorose. Dans l'économie animale, l'acide lactique sert à dissoudre le phosphate de chaux qui entre dans la constitution des os. On a essayé cet acide pour faire disparaître les calculs urinaires qui se forment quelquefois dans la vessie.

ACIDE BUTYRIQUE ($C^8H^7O^3,HO$)

1492. **Historique.** — L'acide butyrique, découvert par M. Chevreul, se développe surtout dans le beurre rance. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau. Il est sans usage.

ACIDE PECTIQUE ($C^{32}H^{22}O^{30}$ + aqua) (1)

1493. **Historique.** — L'acide pectique a été découvert en 1825, par Braconnot, qui lui donna ce nom du mot grec πηκτις, gelée, parce que l'acide pectique a la propriété de faire gelée avec l'eau. Il existe dans une foule de substances telles que la carotte, la betterave, etc.

1494. **Préparation de l'acide pectique.** — On peut l'obtenir de la manière suivante : on met dans de l'eau des tranches très-minces de betterave, puis on remplace l'eau par de l'acide chlorhydrique étendu; en apparence, les tranches de betterave ne sont pas altérées, néanmoins l'acide pectique qui est uni à la chaux est déplacé par l'acide chlorhydrique : en effet, si l'on ôte l'eau et si on la remplace par de l'ammoniaque étendu, il se fait du pectate d'ammoniaque qui se dissout. Au microscope on voit les cellules de la betterave se séparer. On verse ensuite ce pectate d'ammoniaque dans un verre, et on y ajoute du chlorure de calcium; il se forme aussitôt du pectate de chaux en gelée et du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution.

1495. **Usages de l'acide pectique.** — L'acide pectique sert dans la nature à agglutiner la cellulose.

ACIDES ASTRINGENTS

TANNIN OU ACIDE TANNIQUE ($C^{18}H^{5}O^{9}$,3HO)

1496. **Historique.** — Certains insectes produisent sur les feuilles du chêne et d'autres arbres des piqûres qui engendrent de petites excroissances portant le nom de *noix de galle.* Ces excroissances sont le résultat d'une maladie qui est communiquée aux feuilles par ces piqûres. Les noix de galle varient par la couleur. On trouve en effet la noix de galle noire, la noix de galle blanche, comme celle de Chine. Mais toutes offrent ce caractère spécial de fournir une matière complexe appelée *tannin,* jouissant de la propriété de se combiner avec la gélatine et de la rendre insoluble. C'est sur cette propriété qu'est fondée l'application du tannin à la conservation des peaux. Les princi-

(1) + aqua représente une quantité d'eau indéterminée.

pales matières astringentes qui fournissent le tannin sont : l'écorce de chêne, les différentes sortes de noix de gallé, le sumac, le cachou, l'écorce de grenadier, de châtaignier, le chaton d'aulne, le quercitron, le bablah, le mirobolant, le divididi, le henné, le lentisque, le brou de noix, etc.

1497. **Préparation du tannin.** — Le tannin se trouve souvent associé à des matières colorantes jaunes comme dans le quercitron, c'est à cause de cela qu'il n'est jamais incolore. On l'extrait le plus ordinairement de la noix de galle. Dans les laboratoires on fait l'expérience suivante : dans un tube ouvert par les deux bouts on introduit un peu de coton, puis on met dessus de la noix de galle réduite en poudre ; on adapte ce tube au goulot d'une carafe, et on verse dessus de l'éther mêlé d'alcool ; le tannin est entraîné par ce dissolvant, il passe dans la carafe ; en évaporant le liquide, on a le tannin. On peut remarquer que la dissolution se partage en deux couches : la couche supérieure, qui est de l'éther mêlé d'alcool, contenant un peu de tannin, et la couche inférieure, constituant le tannin de couleur noire et d'apparence visqueuse. Dans l'industrie on prépare le tannin d'une manière plus économique par le procédé de M. Payen (fig. 190) : on remplit une allonge C, d'une certaine dimension, de noix de galle en poudre, puis on met cette allonge en communication d'un côté avec un ballon D contenant de l'acétone ou de l'esprit de bois, et de l'autre avec un réservoir B qui communique avec le ballon par le tube H G. On chauffe le ballon, l'acétone passe en vapeur sur la noix de galle et entraîne le tannin

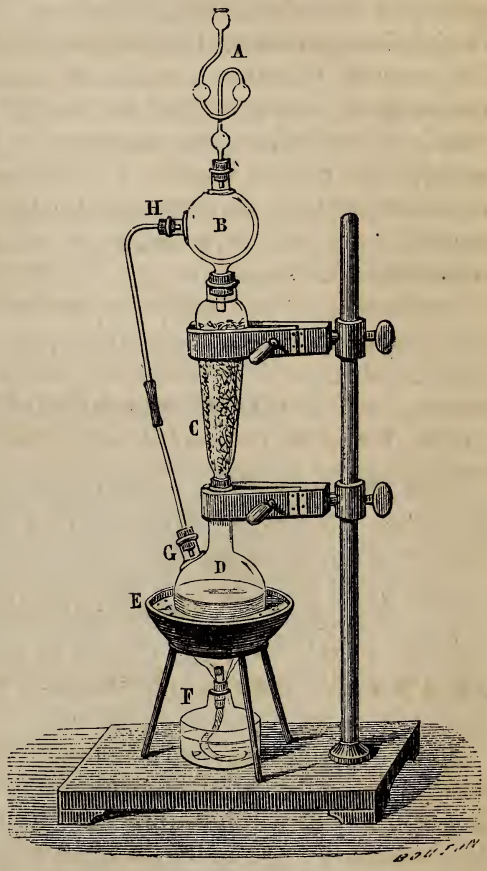

Fig. 190.

dans le ballon D, la vapeur revient successivement par le tube G H se condenser en B, puis elle retombe sur le tannin; de cette manière on épuise mieux le tannin. En A on verse de l'acétone selon les besoins.

1498. **Propriétés du tannin.** — Le tannin est une matière blanche, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone; sa dissolution est légèrement acide, c'est à cause de cela qu'on lui donne aussi le nom d'*acide tannique*. Sa saveur est astringente. Le tannin précipite les matières amylacées, coagule l'albumine, la colle, l'amidon, la gomme; il se combine avec les bases et forme des sels. On pourrait l'utiliser à cause de cette propriété pour combattre les empoisonnements par les alcalis végétaux tels que la strychnine, la morphine, la synchonine. La toluidine, l'aniline sont précipitées par le tannin. Ce dernier se combine aussi avec les acides minéraux, de sorte qu'on peut dire qu'il joue tantôt le rôle d'acide et tantôt celui de base, en subissant probablement une modification.

Ses usages seront indiqués plus loin.

ACIDE GALLIQUE ($C^7H^3O^5,HO$)

1499. **Préparation.** — On prépare l'acide gallique de plusieurs manières. Un des procédés les plus simples consiste à réduire la noix de galle en poudre, à l'humecter, puis à l'abandonner à une température de 20° à 30° pendant plusieurs mois; une fermentation se produit, la matière se recouvre de petits cristaux blanchâtres d'acide gallique. Quand la matière est sèche, on la traite par l'alcool bouillant, qui dissout l'acide gallique et qui l'abandonne en grande partie par le refroidissement.

Scheele a indiqué le procédé suivant : on fait agir sur le tannin de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu au dixième de son volume, puis on fait bouillir le mélange pendant 12 heures, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore; le tannin se change presque complétement en acide gallique. Par le refroidissement, l'acide gallique cristallise.

ACIDE PYROGALLIQUE ($C^6H^3O^3$)

1500. **Préparation.** — On prépare aujourd'hui l'acide pyrogallique en chauffant dans une marmite autoclave, à une tempé-

rature voisine de 180°, une dissolution d'acide gallique. De l'acide carbonique se dégage et l'acide gallique se change en acide pyrogallique. Dans les laboratoires on obtient l'acide pyrogallique par un procédé analogue à celui qui sert à préparer l'acide benzoïque. Dans une bassine de fonte on met de l'acide gallique, puis on recouvre cette bassine d'une feuille de papier à filtre, et on place par-dessus un cône en papier, traversé à l'intérieur par une série de petits fils qui servent à supporter les cristaux d'acide pyrogallique. Cela fait, on chauffe la bassine, l'acide pyrogallique se volatilise, traverse la membrane et vient se fixer en cristaux blancs sur les fils du cône.

Si l'on chauffait brusquement l'acide gallique, il se dégagerait de l'acide carbonique, et vers 240° on aurait un produit noir appelé *acide métagallique*.

1501. Propriétés de l'acide pyrogallique. — L'acide pyrogallique est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. En contact avec la potasse, il absorbe rapidement l'oxygène et se colore en brun.

1502. Usages de l'acide pyrogallique. — L'acide pyrogallique était autrefois une curiosité de laboratoire ; aujourd'hui on en consomme beaucoup dans la photographie. Avec les sels de fer il produit un précipité noir très-intense. C'est pourquoi on s'en sert dans la teinture en noir pour impression. On fait sur laine des noirs par impression avec l'acide pyrogallique et un sel de fer. Cet acide présente cet avantage qu'il ne laisse pas de résidu lorsqu'on en fait disparaître une portion par un acide. On peut, grâce à lui, imprimer sur du noir différentes couleurs. L'acide pyrogallique convient très-bien pour teindre la barbe et les cheveux en noir. On s'en sert pour faire l'analyse de l'air. Quand on met en effet une dissolution d'acide pyrogallique en contact avec un peu de potasse ou de soude, dans un flacon rempli d'oxygène, aussitôt ce dernier est absorbé et une coloration brune très-foncée se produit.

1503. Caractères distinctifs du tannin, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique. — Le tannin ou l'acide tannique précipite la gélatine et coagule les bases organiques telles que la morphine, la strychnine, quand la dissolution de ces dernières n'est pas acide.

L'acide pyrogallique, au contraire, ne précipite pas la gélatine. Les sels d'urane sont précipités en rouge brun par l'acide tannique, en rouge clair par l'acide gallique et en brun par l'acide pyrogallique.

Les sels de sesquioxyde de fer précipitent en bleu par l'acide

tannique et l'acide gallique, et en rouge brun par l'acide pyrogallique.

1504. **Usages du tannin.** — Les matières tannantes employées particulièrement dans la tannerie sont l'écorce de chêne et le sumac. On en fait des infusions qui rendent les peaux imputrescibles. Dans la teinture et dans l'impression, on faisait usage des dissolutions de tannin en quantité considérable pour faire l'opération appelée *engallage*. Pendant un certain temps on a négligé ce mordant, mais depuis quelques années on reconnaît l'utilité d'engaller principalement le coton pour fixer les couleurs.

Avec une dissolution de noix de galle et de sulfate de fer on fait l'encre ordinaire. On réussit bien dans cette préparation en agitant pendant un certain temps un kilo de noix de galle en poudre, avec 500 grammes de sulfate de fer, 500 grammes de gomme et 16 litres d'eau. Pour donner à l'encre une teinte bleue, on y ajoute un peu de sulfate de cuivre, et pour lui communiquer un reflet brillant, on introduit un peu de sucre candi. Quand on veut une couleur plus noire, on fait entrer dans le mélange un peu de sulfate d'indigo et de garance. Pour avoir une teinte violette, il faut mêler au liquide une très-petite quantité d'un sel de manganèse. Quelquefois on introduit dans la liqueur quelques gouttes d'essence de lavande ou de citron pour prévenir les moisissures. Du mélange des matières dépend la bonté de l'encre. La gomme ne sert qu'à tenir en suspension les particules de tannate de fer.

Dans certaines circonstances, on emploie une dissolution de tannin pour neutraliser les sels de chaux dans les eaux calcaires.

En petite quantité, on fait aussi usage du tannin pour clarifier les vins et les guérir de certaines maladies. Par exemple, lorsque les vins blancs deviennent visqueux, on leur ajoute un peu de tannin qui les clarifie.

En médecine, le tannin sert comme astringent pour raffermir les tissus, coaguler le sang, arrêter les diarrhées et les hémorragies. En dissolution dans la pommade, il peut servir à arrêter la chute des cheveux et à leur donner une teinte plus foncée. C'est un contre-poison de beaucoup d'alcaloïdes et particulièrement de l'opium.

TANNAGE DES PEAUX

1505. **But du tannage.** — Lorsque la peau d'un animal est exposée à l'air, elle se décompose en dégageant des gaz fétides et

en produisant divers acides. Le tannage a pour but d'empêcher cette décomposition. Pour y parvenir, il suffit de mettre les peaux en contact avec des corps donnant du tannin ; il se forme une véritable combinaison chimique qui transforme les peaux en une matière imputrescible, poreuse, insoluble, appelée *cuir*.

1506. **Opération du tannage.** — L'opération du tannage comprend en général deux parties : la *préparation des peaux* et le *tannage proprement dit*.

1° *Préparation des peaux.* On enlève d'abord les poils : pour cela, on fait macérer le plus ordinairement les peaux dans de l'eau de chaux pendant deux ou trois mois. Les pores s'ouvrent, il suffit alors de racler les peaux ou de les brosser pour en détacher les poils.

On a essayé de remplacer la chaux par la soude caustique ; l'épilage se fait alors plus rapidement, mais il faut beaucoup de précaution pour ne pas attaquer la peau.

Après cette opération, il reste toujours dans les peaux un excès de chaux qu'il faut enlever pour que le tannin ne se combine pas avec elle. Plusieurs moyens sont employés à cet usage : à Liége, on recouvre les peaux d'eau salée, et on les garde en tas pendant un certain temps ; elles deviennent acides, et la chaux, passant à l'état de sel, finit par se dissoudre.

Quelquefois on jette sur les peaux de la mélasse, qui, en se décomposant, engendre de l'acide lactique et forme un lactate de chaux soluble dans l'eau. Le plus souvent on enlève la chaux en faisant passer les peaux dans une eau faiblement acidulée par de l'acide sulfurique.

2° *Tannage proprement dit.* Les peaux sont ensuite placées dans des fosses enduites de chaux hydraulique ou dans des cuves de bois. On les range par couches séparées par des écorces de chêne appelées *tan*. On verse dessus de l'eau provenant d'une opération précédente, et on abandonne le tout pendant plusieurs mois à l'abri de l'air. Lorsque le tannage est terminé, on enlève le *tan*, dont on fait des mottes qu'on utilise comme combustible, et on livre le cuir au commerce.

1507. **Variétés de cuirs.** — Les peaux employées pour le tannage sont de trois sortes : les *peaux vertes*, c'est-à-dire les *peaux fraîches* qu'on apporte au tanneur après l'équarrissage, les *peaux séchées* et les *peaux salées*, provenant de l'Amérique du Sud. De là différentes sortes de cuirs. Lorsque ces peaux ont été transformées en *cuirs*, on les rend plus flexibles par un battage ou un cylindrage appelé *corroyage*.

Les cuirs sont de deux espèces : les *cuirs mous*, c'est-à-dire

ceux qui doivent conserver de la souplesse après le tannage, et les *cuirs durs,* c'est-à-dire ceux qui doivent avoir la plus grande dureté et la plus grande imperméabilité.

Les *cuirs mous* sont préparés avec des peaux de vache, de veau ou de cheval ; les *cuirs durs,* au contraire, sont faits généralement avec les peaux de bœuf et de buffle. Les cuirs obtenus avec les peaux de mouton et de chèvre sont réservés pour la fabrication des gants et pour la maroquinerie. Cette industrie est connue sous le nom de *mégisserie.*

1508. **Tannage des peaux de mouton et de chevreau.** — Le tannage des peaux de mouton et de chevreau destinées à la ganterie et à la maroquinerie ne s'exécute pas comme le tannage ordinaire. On ôte d'abord la laine qui recouvre la peau. Pour cela, on imbibe l'intérieur des peaux d'un mélange de chaux et d'orpiment, on replie les peaux en deux, en laissant la laine à l'extérieur, et on les abandonne à elles-mêmes pendant 12 heures environ ; les pores s'ouvrent, et la laine peut alors être arrachée très-facilement. Les peaux sont ensuite plongées dans une dissolution de chaux qui sert à les gonfler ; on les laisse dans cet état pendant huit jours, la chaux s'unit à la graisse, il se forme un stéarate de chaux qui constitue un savon qu'on dissout à l'eau. On travaille ensuite les peaux à l'aide du chevalet des tanneurs et d'instruments qui permettent d'enlever le reste de la graisse. Lorsque les peaux sont nettoyées, on les plonge pendant trois jours dans une dissolution de sumac. On emploie à peu près un kilo de sumac par peau de mouton, puis on les retire et on les fait sécher.

ALCALIS ORGANIQUES

1509. **Historique.** — Pendant longtemps on a ignoré qu'il existait un certain nombre de *bases organiques* capables de se combiner avec les acides et de former de véritables sels. C'est Derosne qui signala le premier, en 1803, dans l'opium, une substance cristallisable ayant les propriétés des alcalis ; depuis lors, on en a découvert un grand nombre qui ont reçu des applications. On désigne sous le nom d'*alcaloïdes* des bases organiques verdissant le sirop de violette, bleuissant le papier de tournesol et saturant les acides.

Les alcaloïdes sont, en général, solides comme la narcotine, la morphine ; quelques-uns sont liquides comme la nicotine, qui existe dans le tabac. On distingue deux sortes d'alcaloïdes ou

d'alcalis organiques : les *alcalis organiques naturels* et les *alcalis organiques artificiels;* les premiers existent tout formés dans les végétaux, les autres, très-nombreux, sont obtenus artificiellement.

ALCALOIDES ORGANIQUES NATURELS

Parmi les alcalis organiques naturels on remarque la *quinine*, qui vient du quinquina et particulièrement du quinquina jaune; la *cinchonine,* qu'on retire du quinquina gris; la *morphine,* la *codéine,* la *narcotine,* qu'on extrait de l'opium; la *strychnine,* la *brucine,* qu'on rencontre dans la noix vomique; la *caféine* dans le café, la *nicotine* dans le tabac et la *conine* ou *conicine* dans la ciguë.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

ALCALOIDES DES QUINQUINAS

1510. **Historique.** — On trouve dans le commerce trois sortes de quinquinas : le quinquina jaune, le quinquina rouge et le quinquina gris. Ces quinquinas contiennent dans leurs écorces deux alcaloïdes principaux, la *quinine* et la *cinchonine.* La quinine domine dans le quinquina jaune, la cinchonine dans le quinquina gris; le quinquina rouge renferme des proportions à peu près égales des deux alcaloïdes.

QUININE ($C^{40}H^{24}Az^2O^4$)

1511. **Préparation.** — On réduit en poudre l'écorce du quinquina jaune plus particulièrement, puis on la fait bouillir dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, on renouvelle l'eau jusqu'à ce que l'écorce soit entièrement épuisée. On concentre ensuite la liqueur et on y ajoute un lait de chaux, de manière à la rendre alcaline; il se forme un précipité renfermant la quinine qu'on dessèche. On traite ensuite la matière sèche par de l'alcool bouillant. Après un certain temps, on enlève par la distillation les trois quarts de l'alcool, puis on ajoute au résidu de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la réaction soit légèrement acide. On filtre la liqueur, on la décolore par le noir animal, et

on la fait cristalliser. Le sulfate de quinine cristallise le premier, le sulfate de cinchonine reste dans les eaux mères.

Pour avoir la quinine on décompose le sulfate de quinine par l'ammoniaque, la quinine se dépose sous forme d'une poudre blanche.

1512. **Propriétés de la quinine.** — La quinine a une saveur très-amère, elle est peu soluble dans l'eau froide, elle l'est plus dans l'eau chaude. L'alcool et l'éther la dissolvent assez bien. Les alcalis précipitent la quinine de ses dissolutions. Avec les acides la quinine forme des sels cristallisables.

1513. **Usages de la quinine.** — La quinine sert à la préparation du sulfate neutre de quinine, qui est employé dans le traitement des fièvres intermittentes, contre les rhumatismes articulaires, contre la goutte et contre certaines névroses. On confond quelquefois, dans le langage ordinaire, la quinine avec le sulfate de quinine, qui est l'un des agents les plus précieux de la médecine.

SULFATE DE QUININE

1514. **Historique.** — On distingue deux sulfates de quinine, un sulfate neutre et un sulfate acide : le sulfate neutre est très-peu soluble dans l'eau froide, mais il l'est plus dans l'eau bouillante; le sulfate acide est plus soluble, mais il n'a qu'une importance théorique.

1515. **Falsification du sulfate de quinine.** — On a quelquefois mêlé le sulfate de quinine avec du sulfate de chaux, avec de la salicine, des acides gras, de l'amidon, du sucre. Ces fraudes sont faciles à reconnaître. Le sulfate de quinine pur, brûlé sur une lame de platine, ne laisse aucun résidu. Pour découvrir la salicine, il suffit de dissoudre le sulfate de quinine dans de l'acide sulfurique concentré, et d'y ajouter de l'eau, la salicine se précipite. Lorsque le sulfate de quinine, en brûlant sur des charbons, répand une odeur de caramel, on peut dire qu'il renferme du sucre.

On reconnaît la présence du sulfate de chaux, de l'amidon, des acides gras, en traitant le dépôt qui se forme lorsqu'on met le sulfate de quinine en contact avec de l'eau acidulée, par les réactifs propres à chacun de ces corps.

1516. **Usages du sulfate de quinine.** — Le sulfate de quinine est employé contre les fièvres intermittentes en particulier; c'est un tonique puissant.

CINCHONINE ($C^{40}H^{24}Az^2O^2$)

1517. **Préparation.** — On concentre les eaux mères dans lesquelles le sulfate de quinine a cristallisé, il se forme des cristaux de sulfate de cinchonine. Lorsqu'on traite ce sel par l'ammoniaque, on forme du sulfate d'ammoniaque qui se dissout et on a un dépôt de cinchonine.

On pourrait retirer la cinchonine du quinquina gris par une méthode identique à celle qui sert à la préparation de la quinine.

1518. **Propriétés de la cinchonine.** — La cinchonine cristallise en gros prismes à quatre pans ou en aiguilles ; elle n'a pas d'odeur et presque pas de saveur, on peut la sublimer par la chaleur.

Ce qui distingue la quinine de la cinchonine, c'est que la quinine est soluble dans l'éther, tandis que la cinchonine ne l'est que très-faiblement. Soumise à l'action de la chaleur, la cinchonine se volatilise sans se décomposer, elle cristallise très-facilement dans l'alcool. Ces caractères suffisent pour distinguer la cinchonine de la quinine.

1519. **Usages de la cinchonine.** — La cinchonine est employée contre les fièvres comme la quinine, mais sa propriété fébrifuge est beaucoup moins énergique.

ALCALOIDES DE L'OPIUM

1520. **Historique de l'opium.** — L'opium est un suc qu'on extrait sous forme de masses racornies, en faisant des incisions sur la capsule et la tige des pavots et particulièrement du pavot blanc. Ce suc est d'abord d'un blanc laiteux, mais à l'air il brunit.

L'opium est une matière complexe renfermant de la *morphine*, de la *codéine*, de la *narcotine*. On en retire aussi en petite quantité de la *thébaïne*, de la *narcéine*, de la *pseudomorphine* et de la *porphyroxine*. Toutes ces substances sont des alcaloïdes jouant le rôle de base. Il existe dans l'opium une autre matière cristalline non azotée qui ne remplit pas le rôle de base, à laquelle on a donné le nom de *méconine*. L'opium renferme jusqu'à 10 pour cent de morphine et 5 pour cent de narcotine.

1521. **Usages de l'opium.** — On se sert de l'opium pour extraire la morphine et la narcotine. En médecine, on l'emploie comme calmant ; à la dose de quelques grammes il provoque le

sommeil; mais si la dose est trop forte, il devient un excitant énergique et produit une insomnie souvent suivie de la mort.

L'opium est l'élément actif du sirop de *diacode,* des pilules de *cynoglosse.* On évalue généralement la bonté de l'opium par la quantité de morphine qu'on en retire. Associé à des médicaments énergiques comme le bichlorure de mercure, les cantharides, l'émétique, le sulfate de quinine, il les fait supporter par les estomacs les plus susceptibles.

MORPHINE ($C^{34}H^{19}AzO^{6}$)

1522. **Préparation.** — On fait tremper l'opium pendant un certain temps dans de l'eau, puis on l'écrase et on en exprime le jus, à l'aide d'une forte pression sur les sacs dans lesquels on le renferme. On recommence le traitement jusqu'à épuisement complet de la matière. On concentre ensuite la liqueur et on ajoute à la dissolution du chlorure de calcium qui précipite la méconine à l'état de méconate de chaux, entraînant avec lui une matière colorante. On filtre la liqueur et on la concentre de nouveau. Il se forme par le refroidissement des cristaux de chlorhydrate de morphine et de codéine. On filtre la dissolution de ces deux sels sur du noir animal, puis on les fait cristalliser. Pour les séparer, on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite la morphine et laisse la codéine en dissolution.

On redissout le précipité de morphine dans l'alcool bouillant, et on le fait cristalliser de nouveau.

1523. **Propriétés de la morphine.** — La morphine cristallise en prismes rectangulaires; elle est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus; l'alcool bouillant la dissout; mais elle est presque insoluble dans l'éther. Une dissolution concentrée de potasse caustique dissout la morphine sans l'altérer et ne dissout pas la narcotine. Cette propriété donne le moyen de séparer ces deux bases. L'acide azotique colore en rouge orangé la morphine et ses sels; il faut remarquer qu'il colore de même la brucine, avec laquelle ce réactif pourrait la faire confondre. L'acide iodique donne avec la morphine une coloration d'un rouge brun, et le perchlorure de fer produit une coloration bleue qui disparaît rapidement. La morphine forme avec les acides des sels dont les principaux sont : le chlorhydrate, le sulfate et l'acétate de morphine. Ces sels réduisent les sels d'or et précipitent le bichlorure de platine.

1524. **Usages de la morphine.** — La morphine ne sert pas

en médecine, mais ses sels sont employés à petite dose pour exciter le sommeil. A haute dose, leur action est mortelle. La morphine est d'ailleurs un poison très-violent.

CODÉINE ($C^{34}H^{19}AzO^{5} + 2HO$)

1525. **Préparation.** — La codéine se retire des eaux mères dont on a précipité la morphine par l'ammoniaque. On concentre la liqueur, puis on y ajoute de la potasse caustique qui précipite la codéine sous forme de masse gluante. On dissout cette masse dans l'éther, et on fait évaporer la liqueur. La codéine cristallise en gros cristaux remarquables par la netteté de leurs formes.

1526. **Propriétés de la codéine.** — La codéine est plus soluble dans l'eau que les autres alcaloïdes de l'opium ; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. On la distingue de la morphine parce qu'elle ne se colore pas sous l'action de l'acide azotique et qu'elle ne bleuit pas par le perchlorure de fer.

1527. **Usages de la codéine.** — La codéine sert en médecine comme narcotique, elle paraît produire les mêmes effets que l'opium.

NARCOTINE ($C^{46}H^{25}O^{11}$)

1528. **Historique.** — La narcotine est la première base qui a été extraite de l'opium ; c'est en 1804 que Derosne l'a découverte; on l'appelait alors *sel de Derosne.*

1529. **Préparation.** — On dissout dans l'acide acétique le résidu de l'opium qui a servi à préparer la morphine et la codéine, puis on traite le liquide acide par l'ammoniaque, qui précipite la narcotine. On reprend le précipité par l'éther, qui la redissout, tandis qu'il laisse presque insoluble la morphine.

On obtient plus rapidement la narcotine en traitant l'opium par l'éther, qui dissout la narcotine à peu près pure. On filtre la liqueur et on la fait évaporer et cristalliser.

1530. **Propriétés de la narcotine.** — La narcotine cristallise en prisme à base rhombe ; elle fond à 170° et se décompose vers 200°. Insoluble dans l'eau froide, elle se dissout mieux dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool et dans l'éther. C'est une base faible, qui est colorée en rouge sang par de l'acide sulfurique mêlé d'un peu d'acide azotique.

1531. **Usages de la narcotine.** — La narcotine sert en mé-

decine comme narcotique, mais ses propriétés médicamenteuses ne sont pas bien caractérisées. A haute dose, comme toutes les bases venant de l'opium, elle est vénéneuse.

ALCALOIDES DES STRYCHNÉES

1532. **Historique.** — On trouve dans la famille des strychnées des plantes et des fruits qui donnent des alcaloïdes dont trois ont été étudiés, savoir : la *strychnine,* la *brucine* et la *curarine.* Les deux premières bases sont mieux connues, elles existent notamment dans la *fève de saint Ignace* (strychnos Ignatia), dans la *noix vomique* (strychnos nux vomica), dans le *bois de couleuvre* (strychnos colubrina).

STRYCHNINE ($C^{42}H^{22}Az^2O^4$) ET BRUCINE ($C^{46}H^{26}Az^2O^8$)

1533. **Préparation.** — On extrait la strychnine et la brucine de la noix vomique, parce que ces deux bases s'y trouvent à peu près dans les mêmes proportions. La fève de saint Ignace contient plus de strychnine et le bois de couleuvre plus de brucine; mais ces deux substances sont moins répandues dans le commerce.

Pour obtenir la strychnine et la brucine, on réduit en poudre la noix vomique, on la fait bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, on filtre la liqueur, on la concentre, puis on y ajoute un excès de chaux caustique, qui précipite les deux bases. On traite le dépôt par l'alcool bouillant, qui dissout la strychnine et la brucine. La liqueur concentrée et refroidie abandonne d'abord la strychnine. La brucine cristallise la dernière. On fait ensuite dissoudre et cristalliser de nouveau ces deux bases séparément.

1534. **Propriétés de la strychnine et de la brucine.** — La strychnine cristallise en octaèdre ; elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est une base très-vénéneuse même à petite dose. L'empoisonnement par la strychnine est caractérisé par des mouvements convulsifs. La strychnine agit sur la colonne vertébrale ; elle la recourbe.

La brucine cristallise en prisme à base rhombe ; elle est un peu soluble dans l'eau, l'alcool en dissout plus que de strychnine ; elle est insoluble dans l'éther. Cette base est moins vénéneuse que la strychnine.

La strychnine est colorée en rouge brun par les sels d'argent,

à la lumière solaire; l'acide azotique la dissout en laissant un résidu jaune-verdâtre. La brucine est colorée en rouge écarlate par le même acide, et en bleu par le brome. La strychnine n'est pas colorée, par l'acide sulfurique même additionné d'acide nitrique; mais si l'on ajoute au mélange de l'oxyde puce de plomb, la couleur devient bleue, puis violette, et enfin jaune. La brucine n'a pas cette propriété.

1535. **Usages de la strychnine.** — La strychnine est employée à faible dose dans le cas de paralysie; elle produit une action stimulante sur la moelle épinière. C'est une matière très-dangereuse, parce qu'elle donne lieu à des attaques de tétanos. La brucine n'a pas encore reçu d'application.

CURARINE

La curarine a été extraite d'un végétal, le *curari,* de la famille des strychnées. C'est une base qui ne cristallise pas. Les Indiens s'en servent, dans l'Amérique méridionale, pour empoisonner leurs flèches. Il paraît que les blessures produites par cet extrait réagissent sur la colonne vertébrale et engendrent le tétanos.

NICOTINE ($C^{20}H^{14}Az^{2}$)

1536. **Historique.** — La nicotine est extraite du tabac, qui en peut contenir de 5 à 8 pour cent. C'est une base liquide, oléagigineuse, ayant une faible odeur de tabac, mais d'une saveur brûlante. Sa densité est 1,024. La nicotine est un poison très-violent; sa vapeur est irritante.

1537. **Usages de la nicotine.** — La nicotine n'a pas d'usage à l'état de pureté; mais elle agit dans le tabac comme excitant.

1538. **Fabrication du tabac.** — Le tabac se fabrique en général de la manière suivante : on cueille les feuilles, on les trie, puis on les superpose en les arrosant avec de l'eau salée. Par ce moyen on fait fermenter les feuilles qui doivent servir comme tabac à priser, et on rend plus flexibles celles qui doivent être employées comme tabac à fumer.

Les feuilles qui servent comme tabac à fumer sont ensuite écotées, c'est-à-dire qu'on enlève à chaque feuille la portion de la côte qui excède une certaine grosseur.

Pour faire le tabac à fumer on hache les feuilles sous l'action d'une certaine température pour leur faire prendre l'aspect frisé.

Le tabac à fumer ordinaire dit *caporal* se compose d'un mélange de feuilles de tabac provenant de divers pays. Les cigares sont formés de deux sortes de feuilles. Les feuilles pour l'extérieur sont plus larges et de belle apparence, les feuilles pour l'intérieur sont choisies au point de vue de la qualité.

ALCALOIDES DU CAFÉ ET DU THÉ

1539. **Historique du café.** — Le café est originaire de l'Arabie ; il a d'abord été importé en Hollande, de là il est venu en Angleterre, puis en France ; enfin il est retourné dans les pays orientaux. La culture du café ne peut avoir lieu que dans les pays où la température moyenne varie entre 24° et 26°. A 23° le café mûrit mal, c'est à cause de cela qu'on ne récolte le café que dans les pays chauds. Le café étant récolté, on le débarrasse de sa pulpe sucrée, qui, par la fermentation, donne de l'alcool. Le café est ensuite soumis à une torréfaction afin de le rendre soluble. La torréfaction doit être faite avec lenteur, pour éviter la calcination d'une matière animale appelée *légumine,* qui existe dans le café, et qui lui communiquerait l'odeur de corne brûlée. C'est afin de laisser évaporer cette espèce d'huile qu'on abandonne le café à lui-même au contact de l'air pendant un certain temps après la torréfaction.

1540. **Composition du café.** — La composition du café est complexe. Sur 100 parties en poids, M. Boussingault a trouvé les proportions suivantes :

Légumine } Albumine }	14
Matières grasses	12
Caféine	2
Glucose } Dextrine }	15
Acide chlorogénique	4
Huiles essentielles	traces.
Cellulose	34
Substances minérales	7
Eau	12
Total	100

Le café et le thé renferment un même alcaloïde que l'on avait appelé *caféine* et *théine,* parce qu'à l'origine on ne les croyait pas de même nature.

1541. **Détermination des matières solubles contenues**

dans le café. — Pour connaître la quantité de matières solubles contenues dans un café, on fait digérer 25 grammes de café moulu dans 250 centimètres cubes d'eau, puis on fait évaporer 50 centimètres cubes de cette infusion dans une capsule à fond plat, pendant une heure environ ; on pèse la capsule vide et la capsule contenant l'extrait, la différence donne le poids de la partie soluble. M. Boussingault a trouvé ainsi qu'en moyenne 100 parties de café moulu donnent 23 à 24 d'extrait sec, tandis qu'un café falsifié par la chicorée a donné de 48 à 54 d'extrait.

1542. **Caféine.** — Pour avoir la caféine, on verse du sous-acétate de plomb dans la solution de café, on sépare le dépôt, puis on fait passer dans la liqueur de l'acide sulfhydrique qui précipite le plomb; on fait évaporer le liquide restant, et la caféine cristallise. On a trouvé ainsi que sur 23 d'extrait il y a 2 gr. 5 à 3 gr. 5 de caféine.

1543. **Falsifications du café.** — Les falsifications du café datent du blocus continental; c'est à cette époque qu'on commença à introduire de la chicorée dans le café. Pour reconnaître la chicorée, il suffit de mettre dans deux verres de l'eau additionnée d'un dixième d'acide chlorhydrique et de jeter dans l'un du café pur, et dans l'autre de la chicorée ou du café suspect; le café surnage pendant quelques instants, tandis que la chicorée tombe au fond, parce qu'elle se mouille immédiatement. A l'époque de la révolution, on ajoutait 5 pour cent de sucre pendant le grillage du café, pour lui donner une apparence plus agréable ; plus tard on y ajouta jusqu'à 25 pour cent de caramel pour lui donner du poids. Le café dit *café de Chartres* est un *café enrobé* par le caramel. On reconnaît la falsification en mettant dans un volume déterminé d'eau froide, séparément, un poids donné de café pur en grain et un poids de café suspect. Au bout de quelque temps on agite l'eau contenant les deux cafés : s'il y a du caramel, l'eau se colore, et s'il en existe beaucoup, les grains se collent entre eux.

1544. **Action du café sur l'économie animale.** — Le café n'est pas un aliment proprement dit, à cause de la petite quantité qu'on en prend. On ne peut pas admettre que 24 à 25 grammes de café puissent nourrir un homme. M. Liebig a prétendu autrefois que le café ralentissait la digestion ; cette thèse n'est pas soutenable. Le café est un stimulant utile à la digestion. De tout temps les peuples ont eu recours aux excitants. Chez les uns, on trouve le café comme stimulant ; chez les autres, c'est le thé. Le thé contient en effet la caféine ; mais il y a cette différence entre la caféine du thé et celle du café, que la caféine du thé réagit

sur le cerveau, porte à la méditation, tandis que la caféine du café, tout en produisant le même effet, surexcite l'imagination.

Tous les peuples ont leurs excitants. En Afrique, c'est le café ; en Asie et en Chine, le thé ; au Mexique, le chocolat ou cacao et une espèce de café appelée *théobromine;* au Pérou, le coca ; enfin, dans l'Amérique du Sud, le maté ou thé du Paraguay.

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS

1545. **Ammoniaques composées.** — L'idée des ammoniaques composées appartient à M. Wurtz. Ce sont les combinaisons du cyanogène qui l'ont conduit à cette découverte. Ce chimiste partant de ce fait que l'acide cyanique C^2AzO peut se combiner avec deux équivalents d'eau et former l'acide cyanique hydraté $C^2AzO,2HO$, a traité ce composé par deux équivalents de potasse : une décomposition a eu lieu ; il s'est fait du carbonate de potasse et de l'ammoniaque :

$$C^2AzO,2HO+2KO,HO=2(KO,CO^2)+AzH^3.$$

Traitant de même par de la potasse l'éther du méthylène C^2H^3O uni à l'acide cyanique C^2AzO, il a obtenu du carbonate de potasse et une ammoniaque incomplète AzH^2, complétée par le radical hypothétique de l'esprit de bois C^2H^3, qui prend la place d'une molécule d'hydrogène.

$$C^2AzO,C^2H^3O+2(KO,HO)=2(KO,CO^2)+\begin{cases}AzH^2\\C^2H^3\end{cases}=2(KO,CO^2)+AzC^2H^5.$$

Le corps AzC^2H^5 a été appelé *méthylamine ;* c'est une ammoniaque composée provenant de l'alcool de bois, qu'on nomme encore *alcool méthylique.*

En suivant cette série d'expériences, M. Wurtz a constaté qu'à chaque alcool correspond une ammoniaque composée qu'on obtient par des substitutions.

On a donné la désinance *yl* aux radicaux simples de ces alcools : tels sont le *méthyl,* radical de l'esprit de bois ; l'*éthyl,* radical de l'alcool ordinaire ; le *buthyl,* radical de l'alcool butylique, découvert dans l'huile de betterave lorsqu'on distille l'alcool de betterave.

1546. **Amides.** — Le nom d'*amides* a été donné aux alcaloïdes

ammoniacaux dans lesquels l'hydrogène est remplacé en partie par un radical composé. Par exemple, AzH^2 est une ammoniaque amide.

Pour indiquer ces bases on est convenu d'employer la terminaison *mine*. Exemples :

$$\text{Méthylamine}\begin{cases}AzH^2\\C^2H^3\end{cases}=C^2AzH^5$$

$$\text{Éthylamine}\begin{cases}AzH^2\\C^4H^5\end{cases}=C^4AzH^7$$

$$\text{Buthylamine}\begin{cases}AzH^2\\C^8H^9\end{cases}=C^8AzH^{11}$$

1547. **Procédé Hofmann.** — Tandis que M. Wurtz formait des ammoniaques composées en remplaçant une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical, M. Hofmann faisait des composés analogues par un procédé différent qui a reçu de grandes applications.

Par exemgle, en traitant l'éther iodé par l'ammoniaque, il produit l'iodhydrate d'ammoniaque et une ammoniaque composée. Ainsi l'iodure de méthylène traité par l'ammoniaque donne lieu à la formation de l'iodhydrate d'ammoniaque et à une ammoniaque composée qui est la *méthylamine*. En effet, si on met de l'iodure de méthylène en contact avec de l'ammoniaque, on fait le composé $C^2H^3Io+AzH^3$. Si on traite ce composé par la potasse, il se fait de l'iodure de potassium et une ammoniaque formée de AzH^2 et de la méthylamine C^2H^3. On peut écrire ainsi la réaction :

$$C^2H^3,Io+AzH^3+KO=KIo+HO+\begin{cases}AzH^2\\C^2H^3\end{cases}$$

Si l'on met de nouveau ce composé en contact avec l'iodure de méthylène C^2H^3Io, il vient :

$$AzH^2Io+2(C^2H^3).$$

En traitant ce composé par la potasse, on obtient un amide de second ordre appelé *diméthylamine*, dont la formule est $AzH^2+2(C^2H^3)$; on ferait de même la *triméthylamine* en saturant d'ammoniaque un éther iodé. Ce procédé est avantageux, il permet de faire une foule d'ammoniaques composées. On peut même faire intervenir des métaux tels que le zinc, le cuivre, le platine dans ces ammoniaques composées.

1548. **Diamides, triamides.** — Il peut arriver que deux, trois molécules d'ammoniaque se soudent entre elles, comme AzH^3,Az^2H^3, ou bien que ces molécules soient remplacées par

deux, trois molécules d'un métal; on désigne alors ces ammoniaques sous les noms de *diamides, triamides,* etc.

Parmi les ammoniaques composées, nous remarquerons l'aniline.

ANILINE ($C^{12}H^7Az$)

1549. Historique. — La benzine $C^{12}H^6$, produit liquide venant des goudrons de houille, traitée par l'acide azotique, donne naissance à un composé appelé *nitrobenzine* $C^{12}H^5AzO^4$. Quand on fait passer un courant d'hydrogène ou un agent réducteur sur ce produit, l'oxygène est enlevé, il s'ajoute au radical $C^{12}H^5$ deux équivalents d'hydrogène. On a ainsi une ammoniaque composée qui a pour formule

$$C^{12}H^7Az \text{ ou } \begin{cases} AzH^2 \\ C^{12}H^5 \end{cases}$$

On appelle cette ammoniaque composée *aniline*, du mot *anil*, qui rappelle l'indigo, parce qu'en distillant de l'indigo avec de la potasse on a obtenu autrefois une ammoniaque jouissant des mêmes propriétés.

Nous donnerons les détails de la préparation de l'aniline en traitant des couleurs tirées du goudron de houille.

1550. Propriétés générales des ammoniaques composées. — Les ammoniaques composées sont très-nombreuses; on peut facilement s'en faire une idée, puisque chaque alcool peut en former une série dont le nombre n'est point encore connu. Ces ammoniaques sont toutes très-alcalines, elles sont volatiles. La *méthylamine*, qui est la plus simple, est un gaz combustible, très-soluble dans l'eau; la *biméthylamine* est moins volatile; l'*éthylamine* l'est encore moins. Ces corps ont des coefficients de solubilité différents, qui décroissent à mesure que la quantité de carbone, d'oxygène, d'hydrogène qui les constituent devient plus grande.

CELLULOSE ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

1551. Historique. — La cellulose est la matière qui constitue la trame du tissu solide des végétaux; son nom lui vient de ce qu'au début de l'organisation d'un végétal, la matière affecte presque toujours la forme de cellule. Les cavités de ce tissu sont remplies de matières diverses ; tantôt, comme dans le bois, les

parois des cellules sont recouvertes d'une substance dure appelée *matière incrustante* ou *ligneux;* tantôt, comme dans les grains des céréales, dans la pomme de terre, les cellules contiennent une foule de petits globules ovoïdes qui constituent la *fécule* ou l'*amidon;* enfin les cellules, surtout dans les jeunes plantes, renferment des matières liquides, visqueuses, composées de sels minéraux et de substances organiques comme les gommes, les matières grasses ou huileuses.

1552. **Propriétés de la cellulose.** — La cellulose à l'état de pureté est une matière blanche que l'on a regardée pendant longtemps comme insoluble parce qu'elle ne se dissout pas dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles essentielles. En effet, du coton, de la ouate, du papier non gommé, du vieux linge, de la moelle de sureau, qui sont de la cellulose presque pure, ne se dissolvent pas dans ces menstrues. M. Schweitzer, de Zurich, a faît connaître un dissolvant de la cellulose désigné sous le nom d'*oxyde de cupro-ammonium.*

1553. **Préparation de l'oxyde de cupro-ammonium.** — On peut préparer ce réactif de plusieurs manières : si dans une dissolution de sulfate de cuivre on verse peu à peu de la potasse, on obtient du sous-sulfate de cuivre ou de l'oxyde de cuivre, selon la quantité de potasse ajoutée. On reconnaît que le précipité bleu est du sous-sulfate de cuivre au caractère suivant : chauffé dans un matras à la lampe, il ne change pas de nuance par l'ébullition. Si l'on a ajouté un excès de potasse, une déshydratation a lieu sous l'action de la chaleur; on a alors un mélange de sous-sulfate de cuivre et d'oxyde de cuivre d'une couleur bleue intense.

Pour obtenir le dissolvant, il suffit de traiter le sous-sulfate de cuivre par de l'ammoniaque; il se fait une *eau mère* qui constitue l'oxyde de cupro-ammonium.

M. Péligot a indiqué un procédé plus rapide pour le préparer : il suffit, pour cela, de mettre dans un flacon de la tournure de cuivre avec de l'ammoniaque, d'agiter le mélange et de temps en temps d'ouvrir le flacon pour laisser rentrer l'air. On obtient ainsi un liquide qui a la propriété de dissoudre instantanément le coton, le papier, en un mot la cellulose. On filtre la liqueur sur de l'amiante, qui n'est pas altéré par l'oxyde de cupro-ammonium.

1554. **Action des acides et des alcalis sur la cellulose.** — Les acides et les alcalis étendus sont presque sans action sur la cellulose à chaud comme à froid; mais à l'état de concentration, ils agissent de différentes manières :

1° *Action de l'acide sulfurique.* Quand on plonge une feuille de papier, qui est de la cellulose, dans de l'acide sulfurique concentré, si on la lave aussitôt après dans de l'eau, la cellulose paraît pure comme avant ; cependant elle n'a plus la même propriété. En effet, tandis que le papier ordinaire plongé dans l'eau perd toute sa force, celui-ci acquiert la propriété de résister à la traction. Il constitue un parchemin appelé *parchemin sulfurique,* en usage aujourd'hui dans l'industrie. Si on laissait le papier ou la cellulose plus longtemps en contact avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide le dissoudrait, et si on neutralisait ensuite l'acide par de la craie, on engendrerait de la *dextrine.* Quand on prolonge le contact de la cellulose avec de l'acide sulfurique concentré, à la place de la dextrine on trouve du glucose.

2° *Action de l'acide chlorhydrique.* L'acide chlorhydrique produit également un effet énergique sur la cellulose. Qu'on plonge du papier à filtre ou de la cellulose dans de l'acide chlorhydrique concentré, une désorganisation a lieu. Cette propriété est utilisée dans l'industrie. En effet, lorsqu'on traite une étoffe de laine mêlée de coton par de l'acide chlorhydrique concentré à chaud, la laine reste intacte et le coton s'altère, il se désagrége. Dans l'industrie on profite de cette propriété pour utiliser les vieux chiffons qui contiennent de la laine et du coton. A l'aide de l'acide chlorhydrique on sépare la laine du coton pour la faire servir de nouveau, et on traite ensuite le coton désagrégé par de l'acide sulfurique pour en faire du glucose.

3° *Action de l'acide azotique.* L'acide azotique exerce une action très-énergique sur la cellulose. En effet, lorsqu'on plonge du papier dans de l'acide azotique concentré, si on le lave immédiatement dans de l'eau, le papier devient plus résistant, il paraît analogue au parchemin sulfurique ; mais ici la cellulose est altérée, de l'acide azotique se fixe sur elle. Pour un équivalent de cellulose, trois équivalents d'acide azotique interviennent, et six équivalents d'eau se séparent. Cette cellulose trinitré acquiert la propriété d'être éminemment combustible ; elle constitue le coton-poudre.

4° *Action de l'acide acétique anhydre.* L'acide acétique anhydre dissout à chaud la cellulose ; il forme un composé défini, solide, qui est de la cellulose triacétique. Mais l'acide acétique hydraté ne jouit pas de cette propriété.

5° *Action des alcalis sur la cellulose.* La cellulose n'est pas attaquée par les dissolutions alcalines très-étendues ; au contraire, elle se dissout dans les solutions alcalines très-concentrées. Cette dissolution traitée par un acide donne lieu à un précipité de

cellulose qui n'est plus insoluble dans les alcalis étendus. La cellulose se contracte sous l'action des alcalis concentrés : ainsi, un tissu de coton trempé dans une dissolution très-concentrée de soude, puis lavé à grande eau, se raccourcit, il se *coacte,* en même temps il acquiert la propriété de prendre une nuance plus vive et plus intense lorsqu'il est soumis à l'action de la teinture.

1555. **Action de l'iode sur la cellulose.** — La cellulose ne se colore pas sous l'action d'une dissolution d'iode; mais dès qu'elle a été en contact pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique, elle se désagrége, et alors elle est bleuie par l'iode, comme l'amidon. Cette réaction est utilisée dans l'étude des végétaux sous le microscope, pour distinguer le tissu cellulaire de certaines matières azotées qui ne jouissent pas de cette propriété.

1556. **Usages de la cellulose et du parchemin végétal.** — La cellulose à l'état de pureté n'a presque pas d'usage; mais avec la matière incrustante qui lui est inhérente, elle constitue les fibres végétales dont on se sert pour fabriquer les tissus de lin, de chanvre, de coton et le papier.

Le parchemin végétal, qui diffère du parchemin véritable en ce que ce dernier est soluble dans la potasse, la soude, tandis que le premier ne l'est pas, a reçu dans ces dernières années une grande application pour la séparation du sucre contenu dans les mélasses.

BOIS OU LIGNEUX

1557. **Historique.** — Le ligneux ou le bois est formé de deux substances : la *cellulose* et la *matière incrustante.* Autrefois on croyait que la composition du bois était plus simple qu'elle ne l'est en réalité. Dans le bois, en effet, outre la cellulose il existe, comme matière incrustante, des substances azotées altérables, pouvant servir à la fermentation et à la nutrition de certains insectes, des matières grasses mucilagineuses et salines, et on y trouve aussi des principes colorants, des principes résineux odorants. Quelquefois la matière ligneuse existe à l'état de pureté dans les cellules; mais le plus souvent elle est mêlée d'une certaine quantité des matières dont nous venons de parler. M. Payen a fait des recherches remarquables sur le ligneux.

1558. **Propriétés de la matière incrustante.** — La matière incrustante des bois est dure et cassante; les proportions n'en sont pas les mêmes dans les différents bois; elle n'existe pas non

plus également dans toutes les parties d'un même bois; le cœur en contient plus que l'aubier; les bois durs et lourds en renferment plus que les bois tendres et légers. Dans la matière incrustante il y a plus de carbone et d'hydrogène que dans la cellulose; c'est à cause de cela qu'elle développe plus de chaleur en brûlant. La matière incrustante est soluble dans une dissolution de chlore et dans les alcalis; elle brunit sous l'action des acides. C'est elle qui donne au bois une densité plus considérable et une dureté plus grande.

Si le bois flotte à la surface de l'eau, c'est parce qu'il contient de l'air; privé d'air, il tombe au fond. Soumis à l'action simultanée de l'air et de l'humidité, le bois finit par se décomposer, une espèce de fermentation se produit sous l'influence des matières albumineuses azotées qu'il contient, de l'acide carbonique se dégage, et le bois se change en une matière brune appelée *humus* ou *terreau*. Cette altération est d'autant plus rapide que le bois est de formation plus récente. Chauffé en vase clos, le bois donne naissance à du charbon et à des produits volatils dont les plus remarquables sont, outre la vapeur d'eau, de l'acide acétique, du goudron et de l'alcool de bois.

1559. **Conservation des bois.** — Quand un bois s'altère, c'est presque toujours par l'aubier qu'il commence à se désagréger. Il y a des bois qui résistent plus ou moins à l'action de l'air et des causes de destruction. Dans les mines, par exemple, le chêne ne dure guère plus de quatre à six ans; l'acacia résiste, au contraire. pendant quinze et vingt ans. On a écrit que le bois pouvait se décomposer sous l'action d'une pourriture sèche; il y a dans cette manière de voir quelque chose d'inexact. A l'air sec, le bois se conserve indéfiniment; dans les mines, on a regardé bien souvent l'air comme sec parce qu'il était chaud; on ne remarquait pas que dans cet état l'air peut se saturer de vapeur d'eau, ce qui est une cause d'altération.

Pour conserver un bois il suffit de l'imbiber d'une matière antiseptique. Les principaux agents de conservation sont : le tannin, l'acide arsenieux, le goudron, l'acide pyroligneux, les huiles, le suif, les résines, le sel marin, le chlorure de zinc, le bichlorure de mercure, les sulfates de fer, de zinc, de cuivre, et le pyrolignite de fer.

Un bois trempé suffisamment dans une dissolution de tannin peut se conserver presque indéfiniment. C'est sur cette propriété que l'on s'appuie quand on plonge des filets dans du jus de tan ou dans une dissolution de sumac; le tannin coagule ainsi les matières albumineuses.

On avait proposé autrefois comme moyen antiseptique l'acide arsenieux. Avec lui, en effet, on peut conserver les cadavres, les bois et les matières organiques; mais, en général, on a renoncé à ce procédé parce que du bois imprégné de cet acide peut donner lieu à de graves accidents : on expose, en effet, les charpentiers, les menuisiers à s'empoisonner lorsqu'ils sont en contact avec la sciure de ces bois.

Les goudrons de houille sont employés pour la conservation de certains bois. Par exemple, lorsqu'il s'agit de peindre des embarcations ou de préserver des bois ordinaires contre l'humidité, on peut en faire usage.

Le goudron de bois, quoique complexe, est aussi utilisé; il agit par l'acide pyroligneux qu'il contient et par la créosote, qui est un principe de conservation; mais l'acide pyroligneux peut nuire dans certains cas, il attaque les fibres du bois et finit par les désagréger.

Les huiles, les suifs, les résines sont des agents de conservation en usage depuis un temps indéterminé. Les Egyptiens s'en servaient pour préserver les cadavres et les momies contre l'humidité et contre l'air.

Le sel marin est bon pour conserver les matières animales comme les viandes, les peaux, les intestins; on a même trouvé des bois dans des mines de sel en état de conservation depuis un temps immémorial; mais le sel a l'inconvénient de se dissoudre dans un excès d'eau et de sortir du bois; d'un autre côté, une trop grande sécheresse l'amène à la surface des corps à cause de sa propriété efflorescente.

Le chlorure de zinc, le bichlorure de mercure sont des agents antiseptiques très-remarquables; le dernier, cependant, est très-dangereux à cause de ses propriétés vénéneuses. Il y a déjà un certain nombre d'années, on a rapporté le cadavre du colonel Morland dans du rhum contenant un sachet de bichlorure de mercure.

Les sulfates de fer, de zinc, de cuivre sont souvent employés comme moyens de conservation; mais ils ont l'inconvénient d'agir par leur acide, principalement le sulfate de protoxyde de fer, qui se transforme en sulfate de sesquioxyde, détruisant ainsi par son acide les matières végétales. Les sulfates de zinc et de cuivre offrent moins de danger sous ce rapport.

Toutes les peintures sont également des agents de conservation du bois en usage dans l'économie domestique.

1560. Usages des bois. — Les bois ont des applications qui varient selon leur nature et leur état. On a classé autrefois les

bois en *bois blancs,* en *bois durs ou lourds,* en *bois de travail* et en *bois résineux.* Cette division est un peu arbitraire.

Parmi les bois blancs, le peuplier s'emploie, à cause de sa légèreté, en planche mince pour confectionner des caisses, des tonneaux légers, des voliges pour couverture en ardoise. C'est un des plus mauvais combustibles. A poids égal, il donne moins de chaleur que les autres bois ; les boulangers en font usage à cause de la modicité de son prix. Les sciures de bois blanc sont utilisées dans l'industrie pour dessécher certains corps comme le fer, le bronze, le cuivre décapés à l'acide. On en fait encore une certaine consommation pour filtrer les huiles qu'on a traitées par l'acide sulfurique, pour épurer le gaz de l'éclairage. La sciure de bois mêlée à de la résine constitue un charbon en usage dans l'économie domestique. Le châtaigner est employé concurremment avec le chêne pour faire une foule d'objets ; les échalas, les cercles en châtaigner résistent mieux à l'humidité que ceux en chêne. L'acacia dure encore plus que le châtaigner ; il n'est presque pas influencé par l'air humide ; c'est à cause de cela qu'on l'emploie dans le boisage des mines, dans la fabrication des poteaux télégraphiques, etc. Le seul inconvénient qu'il présente, c'est qu'il est difficile à travailler. Il existe aussi une foule de bois odorants et de bois colorants dont les usages sont trop nombreux pour être signalés ici.

PYROXYLE, COTON-POUDRE, COLLODION

1561. **Historique.** — Le pyroxyle, ainsi nommé de deux mots grecs qui veulent dire matière ligneuse inflammable, a été découvert en 1846, par M. Schœnbein, chimiste allemand. Déjà, en 1833, Braconnot, en France, avait constaté que de la fécule traitée par de l'acide azotique concentré, puis lavée et séchée convenablement, avait la propriété de brûler sans résidu avec une très-grande rapidité. En 1838, M. Pelouze, reprenant les expériences de M. Braconnot, avait remarqué qu'en plongeant un tissu de toile de coton dans de l'acide azotique concentré, il le rendait imperméable et lui faisait acquérir la propriété de brûler sans résidu. Du papier, dans les mêmes conditions, fut également transformé en substance imperméable et inflammable. M. Pelouze proposa même alors ce genre de papier pour gargousse. M. Schœnbein donna à son produit le nom de *coton-poudre,* parce qu'il crut immédiatement pouvoir remplacer la

poudre ordinaire par ce coton. Braconnot avait donné aux matières inflammables le nom de *xyloïdine,* parce qu'il les avait obtenues spécialement avec des substances ligneuses. Le monde savant s'émut de la découverte de M. Schœnbein. Avant qu'il eût fait connaître son secret, MM. Pelouze, Dumas et beaucoup d'autres chimistes parvinrent à le mettre au jour, simplement en immergeant du coton épuré dans de l'acide azotique concentré, en le lavant et le faisant sécher.

1562. **Préparation du coton-poudre.** — Actuellement on prépare le coton-poudre de la manière suivante : dans un mélange formé de 3 parties en volume d'acide azotique concentré et de 1 partie d'acide sulfurique à 66°, suffisamment refroidi, on plonge totalement du coton épuré ou mieux de la ouate pendant une heure environ. Après dix minutes, le coton se trouverait bien imprégné de liquide, mais il ne le serait pas suffisamment; puis on le lave à grande eau. Dans l'industrie, pour dessécher le coton, on se sert d'une essoreuse (appareil à force centrifuge), qui détermine un égouttage parfait sans que l'on soit obligé de comprimer le coton. Ensuite on le lave à l'eau courante pendant une heure et demie environ, et on le passe dans de l'eau contenant une faible dissolution de cendre, pour absorber l'acide qui a pu rester. On le lave de nouveau. Après cette opération, le coton-poudre est étendu sur un filet et soumis à l'action d'un courant d'air froid continu; de cette manière, il se dessèche sans exposer l'opérateur à des accidents.

1563. **Propriétés du coton-poudre.** — Le coton-poudre est insoluble dans l'eau, dans l'alcool; mais il est assez soluble dans l'éther et surtout dans l'éther additionné d'alcool; il se dissout bien dans de l'eau contenant de la potasse ou de la soude caustique. Cette dernière propriété donne le moyen de reconnaître si un coton-poudre contient du coton non transformé. Il suffit, en effet, de chauffer légèrement dans une dissolution de soude caustique un peu de coton-poudre; il se dissoudra en totalité et colorera la liqueur en jaune, tandis que le coton ordinaire résistera à la dissolution. Le coton-poudre brûle sans résidu, on peut même en brûler sur de la poudre avant que celle-ci n'ait le temps de s'enflammer. Le coton-poudre plongé dans une dissolution de protochlorure de fer qu'on soumet à l'ébullition perd son acide azotique et redevient du coton ordinaire.

1564. **Usages du coton-poudre.** — Le coton-poudre a été utilisé dans beaucoup de circonstances à la place de la poudre ordinaire; il a l'avantage de ne pas *crasser* les armes à feu; mais c'est principalement pour le tirage des roches qu'on l'a proposé,

Il ne donne pas de fumée comme la poudre; cependant, il n'est pas moins dangereux, parce qu'il produit plus d'oxyde de carbone qu'elle. 1 kilog. de poudre engendre de 450 à 500 litres de gaz composés en grande partie d'acide carbonique; 1 kilog. de pyroxyline ou pyroxyle, en brûlant, engendre de 650 à 800 litres de gaz. C'est cette quantité de gaz qui donne à la poudre-coton sa propriété brisante. Autrefois, pour le tirage des roches, MM. Combes et Flandin ont proposé de mélanger la pyroxyline avec $\frac{7}{10}$ environ d'azotate de potasse : de cette manière on évite la production d'une aussi grande quantité d'oxyde de carbone.

Dans l'industrie, le coton-poudre est particulièrement employé à la préparation du collodion.

1565. **Préparation du collodion.** — Le collodion, préparé pour la première fois par M. Maynard de Boston, s'obtient en plongeant pendant une heure environ du coton dans un mélange formé de 1 partie d'azotate de potasse et de 3 parties d'acide sulfurique concentré. Le coton est ensuite lavé et séché comme le coton-poudre. Cela fait, on le dissout dans de l'éther contenant de 6 à 8 centièmes d'alcool; il se forme un liquide sirupeux que l'on conserve dans des flacons bouchés hermétiquement.

1566. **Propriétés du collodion.** — Le collodion ne brûle pas avec rapidité comme le coton-poudre, on peut verser une couche de collodion sur de l'eau et l'enflammer, l'éther seul brûle et le collodion reste en couche très-mince.

1567. **Usages du collodion.** — Le collodion est principalement employé dans la photographie. Pour cet usage, on dissout 1 gramme de pyroxyline dans 100 grammes d'éther, par exemple, on ajoute au mélange une dissolution formée de 85 grammes d'iodure de potassium et de 66 grammes d'alcool à 90°. C'est ce mélange clarifié qu'on verse en pellicule très-mince sur une glace, de manière à la recouvrir en totalité. On étend dessus une dissolution d'azotate d'argent, et on soumet la plaque à l'action de la lumière. Lorsque l'image est fixée, on la trempe dans une dissolution formée d'eau distillée, d'acide acétique et d'acide pyrogallique, pour la faire apparaître. En chirurgie, le collodion sert à recouvrir les plaies qui doivent être soustraites à l'action de l'air. Ainsi on l'emploie avec succès sur les coupures. On l'a utilisé aussi pour faire des feuilles, des fleurs artificielles et des reliures. Aujourd'hui, comme il est mauvais conducteur de l'électricité, on essaye d'en enduire les fils télégraphiques; mais afin de rendre la matière adhésive, on ajoute au collodion environ deux pour cent d'huile de ricin et de sandaraque.

FABRICATION DU PAPIER

1568. **Aperçu sommaire des opérations.** — On prend du linge altéré, des chiffons, en un mot des matières filamenteuses végétales hors d'usage, on les lave, puis on les réduit en pulpe très-ténue par deux procédés distincts, savoir : en les mettant en tas et en les arrosant de temps en temps de manière à les réduire en une espèce de pâte par la désagrégation, ou bien en les soumettant à l'action mécanique d'une machine armée d'espèces de ciseaux courbes qui les coupe en morceaux très-ténus à mesure qu'ils en approchent. Les chiffons réduits en pulpe sont ensuite blanchis. Autrefois on les exposait à l'action de l'air et de la lumière sur le pré pour les blanchir ; aujourd'hui on les met en contact avec du chlorure de chaux dans des appareils convenables. Lorsque la pâte est suffisamment blanche, on l'étend en couche très-mince sur des cadres ou toiles métalliques à maille très-serrée, l'eau s'en va en partie et la matière reste à l'état de feuille humide. Si l'on dépose alors un feutre dessus, et si on retourne le cadre, la feuille reste sur le feutre en conservant les traces des fils métalliques qui composent le moule. On aperçoit en effet, en regardant une feuille de papier à filtre, une foule de lignes qui représentent les fils les plus forts. Quand le papier a été obtenu avec de la cellulose pure qu'on a blanchie sur le pré, si l'on a eu soin de faire usage d'eau pure, comme dans les pays froids tels qu'en Suède, on a le papier à filtre véritable appelé *papier Berzelius*. Le papier ainsi préparé est appelé *papier à la forme*. Mais un papier de ce genre n'est pas propre aux usages domestiques, il est trop poreux, il boit. Pour lui donner les qualités ordinaires, on le trempe dans une dissolution de gélatine étendue, on a de cette manière un *papier collé;* toutefois la colle n'existe qu'à la surface. En effet, si l'on vient à gratter un papier à la forme, on ne peut plus écrire dessus; c'est pour éviter cet inconvénient qu'on dépose à la surface une matière résineuse comme la sandaraque.

Ce mode de collage par la sandaraque a donné l'idée de faire le papier à la mécanique. En effet, on prend la pulpe réduite en bouillie très-fluide ; on la verse dans une caisse d'où elle coule d'une manière continue sur une toile sans fin qui emporte dans son mouvement une couche très-mince comme une véritable nappe sans fin. Des rouleaux couverts de feutre la prennent et

l'emportent dans un lieu où l'on a fait le vide. Par suite de la succion, le papier s'égoutterait trop vite, si la même feuille n'était prise par d'autres rouleaux qui la mettent en rapport avec une chaleur provenant de la vapeur d'eau. Pour coller ce papier il était nécessaire d'introduire dans la cuve de la gélatine; mais l'expérience a montré que la dessiccation ne se faisant pas assez lentement, le papier devenait cassant. C'est en présence de cette difficulté qu'est venue à Montgolfier l'idée d'employer une combinaison de résine et de soude formant un savon soluble qu'on peut mêler avec la pâte à papier. On ajoute en même temps un peu d'alun pour précipiter l'alumine par la soude. Il se fait un savon résineux d'alumine insoluble qui recouvre la fibre du papier d'une espèce de sandaraque.

1569. **Succédané du papier.** — Comme succédané du papier, le bois joue actuellement un grand rôle dans l'industrie. On en retire des fibres textiles qui peuvent remplacer dans beaucoup de cas les chiffons ordinaires. Parmi les procédés en usage on peut remarquer celui de MM. Bachet et Machard, qui consiste à transformer une partie de la cellulose en glucose d'abord, puis en alcool, et à utiliser l'autre partie pour fabriquer du papier. L'opération, qui s'exécute en grand à Bex, en Suisse, et à Vizille, dans l'Isère, se pratique de la manière suivante : on découpe en rondelles très-minces le bois de sapin, par exemple, on le met dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on y fait arriver de la vapeur de manière à élever la température à 100°. Au bout de douze heures d'ébullition, on a une solution très-acide de glucose. On sature le liquide par du carbonate de chaux. On obtient ainsi un mélange de chlorure de calcium, de glucose et d'un peu d'acide chlorhydrique. On fait ensuite fermenter le glucose en y ajoutant de la levûre de bière, puis on distille le liquide pour en retirer l'alcool.

Il reste alors des rondelles de bois de sapin qui ont perdu une partie de la cellulose. On les réduit en pâte que l'on presse entre deux cylindres, de manière à en faire un carton grossier qu'on soumet à l'action du chlore. Les cartons en partie décolorés sont exposés ensuite à l'air, puis brisés et lavés dans une cuve filtrante à double fond formé d'une toile métallique. On renouvelle l'eau de lavage jusqu'à ce qu'elle sorte claire, puis la matière est macérée dans de l'eau de chaux qui enlève le chlore restant. Quand le lavage est effectué, on traite la pâte par le carbonate de soude, qui achève d'enlever les matières solubles dans les alcalis. On égoutte ensuite la pâte, puis on la divise, et on ajoute une nouvelle dissolution de chlorure de chaux pour achever le blanchi-

ment, on lave de nouveau et on obtient ainsi la pâte à papier que l'on traite selon les procédés ordinaires. Toute l'opération s'exécute dans la même cuve. Par des procédés analogues, on fait de la pâte à papier avec de la paille, des varechs, etc.

MATIÈRES AMYLACÉES ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

1570. **Historique.** — On appelle *matière amylacée* une substance formée de grains arrondis, d'aspect variable, que l'on trouve dans les cellules de certaines parties des plantes. La matière amylacée extraite de la pomme de terre porte le nom de *fécule;* celle que l'on retire du blé et d'autres céréales est connue sous le nom d'*amidon;* mais la fécule est identique à l'amidon par ses propriétés et sa composition.

Toutes les fécules sont caractérisées par la propriété de faire de l'*empois,* quand on en fait dissoudre dans de l'eau chaude, et de bleuir lorsqu'on les touche avec une dissolution d'iode.

Les matières amylacées étant des substances nutritives, on en constate la présence dans les organes de reproduction : toutes les graines des céréales en renferment. Les pommes de terre, le blé, le sagou, le manioc en contiennent des quantités telles qu'on en retire industriellement la fécule du commerce. La matière amylacée se trouve intercalée dans des espèces de réseaux. On peut en effet regarder la pomme de terre, par exemple, comme un réseau dont les alvéoles ressemblent à du ligneux. Ces alvéoles, au point de vue chimique, sont de la cellulose, c'est-à-dire une matière analogue au coton pur, au lin, au papier. C'est dans ces corps que se trouve la fécule. Dans les céréales, la substance qui contient l'amidon porte le nom de *gluten.*

1571. **Constitution de la pomme de terre.** — Une pomme de terre renferme de 75 à 80 pour cent d'eau. C'est à cause de cela qu'en râpant des pommes de terre on les réduit en une matière à peu près liquide qui coule comme de l'eau. Outre la fécule qu'elle contient en grande quantité, la pomme de terre est formée d'un certain nombre d'éléments qu'il n'est pas facile de déterminer.

Lorsqu'on enlève la pellicule d'une pomme de terre et qu'on l'examine au microscope, on la trouve constituée de la même matière que le liége. En effet, si l'on verse une goutte d'acide sulfurique étendu sur cette pellicule, on remarque, en la regardant au microscope, qu'elle résiste à l'action de cet acide; au contraire, lorsqu'on la met en contact avec de l'acide azotique,

elle jaunit comme le liége, la couleur devient identique. Quand on verse quelques gouttes d'une dissolution de potasse sur la pellicule d'une pomme de terre et sur du liége, après les avoir humectés avec de l'acide azotique, on constate que la couleur jaune devient plus foncée, en même temps il se fait une dissolution d'une matière grasse appelée *acide subérique* ou acide du liége. L'enveloppe d'une pomme de terre est donc du liége. On démontre également que cette enveloppe peut se transformer en amidon. En effet, si, après avoir touché la pellicule avec de l'acide sulfurique, on la dépose sous le microscope, et si on la touche ensuite avec de l'iode, la matière bleuit comme l'amidon. Elle se transforme donc en fécule comme la cellulose, lorsqu'elle a été en contact avec l'acide sulfurique. Le liége qui entoure la pomme de terre comme il enveloppe les arbres, les plantes, a pour but de la mettre à l'abri du contact de l'air. Il n'y a que les parties qui servent à la respiration des plantes, comme les feuilles, qui manquent de cette couche subéreuse. Lorsqu'une pomme de terre qui est abritée par le liége perd son eau, le plus souvent cela tient aux coups qu'elle reçoit.

1572. Préparation de la fécule de pomme de terre. — Dans les laboratoires, on obtient de la fécule en raclant des pommes de terre de manière à les réduire en pulpes très-ténues. On met ces pulpes sur un tamis et on fait tomber dessus un filet d'eau. Par l'agitation, la fécule passe à travers le tamis, on la recueille et on la dessèche. Pour réduire la fécule en farine, lorsqu'elle est sèche, on la broie et on la blute. Toutes les fécules sont préparées de cette manière, l'appareil mécanique seul diffère par économie.

Dans les arts, avant de râper les pommes de terre, on les lave dans des cylindres auxquels on communique un mouvement au milieu de l'eau. On est même arrivé, dans ces dernières années, à enlever mécaniquement l'enveloppe corticale qui noircit la fécule.

Le laveur mécanique le plus recherché aujourd'hui est celui de M. Joly, de Compiègne.

On fait passer ensuite les pommes de terre en présence de râpes qui les réduisent en pulpes très-fines. La râpe de M. Champenois (1), fondée sur un principe nouveau, est la plus estimée actuellement.

Autrefois on faisait couler l'eau qui entraînait la fécule dans des cuves. Après un certain temps, on décantait la liqueur et la

(1) Rapport de M. Combes, sur ce sujet, à la Société centrale d'agriculture.

fécule restait au fond des cuviers; aujourd'hui on dirige toute la matière sur des tamis métalliques à travers lesquels la fécule passe; il suffit de la recueillir.

Le tamis de M. Lamy, modifié par M. Saint-Etienne, paraît être le plus estimé actuellement. La fécule est égouttée dans des baquets analogues à ceux qui servent à égoutter les fromages. On retourne ensuite les pains de fécule en les déposant sur une aire en plâtre qui achève d'enlever la totalité de l'eau. Le pain de fécule ainsi desséché contient environ 45 pour cent d'eau. Dans le commerce on le désigne sous le nom de *fécule verte.* On divise ensuite les pains de fécule et on les laisse se dessécher à l'air; enfin on porte la fécule dans une étuve où l'on fait passer un courant d'air chaud.

1573. **Préparation de l'amidon.** — L'amidon que l'on retire du blé se prépare de plusieurs manières, selon les localités :

1° *Procédé allemand.* Dans la vallée du Rhin, on commence par gonfler le blé en le mettant en contact avec de l'eau pendant 10 à 20 heures. Le gluten, qui constitue l'alvéole dans lequel est logé l'amidon, se modifie, d'insoluble il devient susceptible de rester en suspension dans l'eau. Lorsque le blé est gonflé, on le broie à l'aide de meules tournant sur une aire; en même temps, on fait passer dessus un filet d'eau. Par une disposition particulière, on donne à l'aire une inclinaison vers le centre, où se trouve une grille; le gluten entraîné est arrêté, on le recueille, et l'amidon tombe dans une cuve.

On est obligé de laver plusieurs fois l'amidon, parce qu'il peut contenir des traces de gluten. Dans le dépôt qui se forme, on distingue deux couches : une couche supérieure verdâtre, composée d'amidon impur, et une couche inférieure, formée d'amidon de première qualité; on égoutte ensuite l'amidon et on le dessèche comme la fécule.

Lorsque les lavages n'ont pas été effectués convenablement, l'amidon contient du gluten, il noircit. Les ménagères le préfèrent souvent, parce qu'il donne plus de corps à l'empois; mais lorsqu'on s'en sert pour épaissir des couleurs ou pour apprêter des tissus, il cause des accidents, parce que le gluten brunit en se putréfiant.

2° *Procédé français.* Le procédé français consiste à délayer les grains de blé grossièrement moulu dans de l'eau et à abandonner le mélange à lui-même pendant un espace de 15 à 30 jours. Une fermentation qui provoque la destruction du sucre fourni par le gluten s'établit, le gluten se dissout entièrement dans l'eau qui porte le nom d'*eau sure des amidonniers,* et l'amidon se dépose

au fond des cuves; il suffit de laver convenablement l'amidon et de le sécher (1). Par ce procédé, on perd le gluten, mais on a toujours un amidon blanc.

Depuis quelque temps on a introduit un procédé qui consiste à faire une pâte avec de la farine de blé, à la malaxer sous un filet d'eau, de manière à enlever l'amidon et à séparer le gluten. Cette opération se fait mécaniquement.

1574. **Propriétés des fécules.** — Toutes les fécules présentent la même composition chimique, correspondant à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$; elles renferment toutes plus ou moins d'eau selon leur degré de dessiccation. Par exemple, une fécule égouttée contient environ 45 pour cent de son poids d'eau; desséchée à l'air libre, elle en renferme 25 pour cent; conservée dans les magasins, elle en retient encore à peu près 18 pour cent.

Une fécule, comme nous l'avons dit, a pour caractère spéciale de former de l'empois avec 12 fois son poids d'eau bouillante; elle se colore en beau bleu par l'iode. Lorsqu'on chauffe la dissolution bleue, la couleur disparaît dès que la température a atteint 66°; mais elle reparaît par le refroidissement. On peut même reproduire plusieurs fois de suite ce changement; cependant l'intensité de la couleur s'affaiblit à chaque ébullition, parce que l'iode s'échappe en vapeur. Chauffée entre 160° et 180° environ, la fécule, qui est insoluble dans l'eau froide, devient soluble. La chaleur a pour effet de détruire la membrane qui constitue la vésicule dans laquelle l'amidon est logé, et de mettre ce dernier en liberté. Quand on triture longtemps de l'amidon dans un mortier, on finit par déchirer les utricules, et l'amidon devient soluble dans l'eau.

1575. **Action des acides sur les fécules.** — Lorsqu'on chauffe dans un tube de l'acide acétique cristallisable avec de la fécule, aucune réaction n'a lieu; mais si l'on ajoute de l'eau, on produit de l'empois. Traitée par l'acide azotique concentré, la fécule se transforme en une poudre explosible appelée par M. Payen *pyroxam*. Cette poudre est analogue au coton-poudre. Pour la préparer, il suffit de dessécher de la fécule entre 110° et 120° et d'en délayer une portion dans un mélange formé par une partie d'acide azotique et deux d'acide sulfurique. On lave le produit, on le sèche; un gramme environ chauffé dans un tube fait explosion. La fécule chauffée dans un ballon avec une dissolution d'acide azotique finit par se transformer en acide oxalique.

(1) Un des meilleurs séchoirs est l'étuve construite récemment par M. Touaillon. On en trouve la description dans les comptes rendus de la Société centrale d'agriculture.

Quand on arrose de la fécule avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique, si l'on dessèche ensuite doucement cette fécule jusqu'à la température de 108° environ, on la rend soluble.

De la fécule humectée d'un peu d'alcool, puis acidifiée par un peu d'acide azotique, soumise enfin à l'action de la chaleur, laisse évaporer l'alcool et se transforme en *dextrine*. Cette propriété est aujourd'hui utilisée pour fabriquer industriellement de la dextrine; on évite ainsi la production du sucre.

Les acides n'agissent pas toujours de la même manière sur les fécules. Par exemple, une fécule chauffée avec un acide suffisamment étendu peut engendrer d'abord de la dextrine; mais si l'on prolonge assez longtemps l'action de la chaleur, la dextrine se change en glucose.

1576. **Action des bases.** — La fécule ne se gonfle bien dans l'eau que vers 50°; à 75°, elle se prend en masse. Quand on mêle de la fécule avec de l'eau et de la potasse ou de la soude à froid, la matière se gonfle, elle fait empois, il se forme un amylate de potasse ou de soude. Par exemple, on fait un empois à froid en mêlant 25 parties de fécule avec 100 d'eau et 6 de soude caustique. L'alcali gonfle les membranes qui retiennent l'amidon, les déchire; un peu d'acide suffit ensuite pour mettre la fécule en liberté. Dans les apprêts, on profite souvent de cette propriété pour faire un mucilage épais; on ajoute un savon alcalin à la dissolution de fécule afin de l'attaquer plus facilement. Ordinairement, c'est vers la température de 70° que les vésicules des fécules se rompent; mais mêlées à des alcalis, elles peuvent être déchirées vers 50° à 60° et même vers 0°, selon l'énergie et la quantité des alcalis.

1577. **Action des matières sucrées sur la fécule.** — Lorsqu'on fait fermenter de la fécule avec une matière sucrée, on la transforme en gomme soluble dans l'eau, jouissant des caractères apparents de la gomme sans en avoir les propriétés réelles, car cette gomme, traitée par l'acide azotique, engendre de l'acide oxalique, ce qui n'a pas lieu pour la gomme ordinaire. En une heure ou deux on produit du sucre, si l'on fait bouillir une dissolution de fécule avec de l'orge germée (diastase).

1578. **Conservation de l'empois.** — Quand on délaye de l'amidon avec une dissolution saline, si l'on chauffe le mélange de manière à le convertir en empois, on le conserve plus ou moins bien selon les saisons et les sels employés. En été, il est très-difficile de garder l'empois qui sert à parer les chaînes dans le tissage ou à épaissir les couleurs. Mais si l'on ajoute à la dis-

solution de fécule du sulfate de cuivre, de l'alun, du sulfate de zinc ou du chlorure de zinc en petite quantité, l'empois se conserve mieux. Le sulfate de cuivre et l'alun étant à réaction acide ne sont pas aussi avantageux que le chlorure de zinc pur, parce que leur acide peut réagir sur la fécule et la transformer en dextrine et en sucre.

1579. **Inconvénient d'une fécule trop desséchée.** — Quand une fécule trop desséchée est expédiée dans des tonneaux, elle peut couler à travers les joints en absorbant de l'eau. Il faut avoir soin de laisser à la fécule le temps de reprendre 10 à 12 pour cent d'eau avant de la renfermer.

1580. **Usages des fécules.** — Les fécules sont employées pour faire du sucre de glucose, de la dextrine, pour encoller les tissus et épaissir les couleurs propres à l'impression. Mélangées avec des savons de résine, elles entrent dans la fabrication du papier. Depuis quelques années on emploie la fécule en poudre à la place de la poussière de charbon de bois pour saupoudrer les moules dans lesquels on coule les statues de bronze. On empêche ainsi la matière d'adhérer contre les parois. L'avantage de cette application pour les ouvriers fondeurs est digne de remarque. Ces hommes étaient ordinairement noircis par la poussière de charbon. Mais comme on emploie à cet usage la poussière des fonds de bateau, souvent elle est mêlée de silice qui occasionne des accidents dans l'appareil respiratoire.

La fécule fait partie d'une foule de substances alimentaires, elle sert à faire le *tapioca*. Dans le pain on introduit quelquefois de la fécule, surtout dans les temps de disette; on en fait une certaine consommation pour la pâtisserie et les biscuits légers. Avant de la faire entrer dans les produits alimentaires, on lui ôte toujours le goût désagréable que communique l'huile essentielle qu'elle contient naturellement; pour cela, on lave la fécule dans de l'eau rendue légèrement alcaline par du carbonate de soude. Toutefois on doit remarquer que, sous n'importe quelle forme, la fécule n'est pas nutritive.

La fécule en dissolution est employée dans les laboratoires pour constater la présence de l'iode et des iodures. Ainsi, on peut constater l'existence des iodures dans les eaux de lavage du sel marin; en y ajoutant une dissolution de fécule et une légère trace de chlore, une coloration bleue se produit aussitôt.

En médecine, l'amidon en poudre est quelquefois utilisé pour faire cesser les démangeaisons causées par certaines affections dartreuses.

La pulpe de pomme de terre, qui est un des résidus de la pré-

paration de la fécule, entre dans la nourriture des bestiaux; mais comme, par les lavages, on lui a enlevé les matières salines qu'elle renfermait, entre autres le sel marin, on la mêle avec du fourrage et un peu de sel. Desséchée, cette pulpe est employée avec succès pour le fleurage du pain.

Les eaux des féculeries, autrefois si nuisibles par leur odeur, servent comme engrais à cause des principes qu'elles renferment. Pour cela on les fait arriver dans des réservoirs ne renfermant pas de sulfate de chaux, puis on les répand sur le sol.

1581. **Usages du gluten.** — Autrefois le gluten provenant des amidonneries était totalement perdu; aujourd'hui, mélangé avec d'autres fécules, il est employé à la nutrition des animaux de basse-cour. On l'avait essayé comme apprêt et comme épaississant de certaines couleurs; mais il a l'inconvénient de se corrompre facilement lorsqu'il est en dissolution. On fait quelquefois usage de pain de gluten pour les diabétiques.

PRODUITS DÉRIVÉS DE LA FÉCULE

1582. **Fécule de marron d'Inde, de fève, etc.** — On fabrique la fécule de marrons d'Inde comme celle de la pomme de terre. Après la décortication, on râpe mécaniquement le marron d'Inde. La seule différence qui existe entre la fécule de pomme de terre et celle de marron d'Inde, c'est que cette dernière ne peut pas servir à la nourriture de l'homme. A poids égal, la fécule de marron d'Inde donne une quantité d'empois une fois et demie plus grande que celle du blé.

La fécule de fève donne à peu près la même quantité d'empois; elle est moins chère; elle jouit d'une transparence plus grande et communique au linge moins de roideur. L'inconvénient de ces fécules, c'est de contenir des traces de gluten qui se fixent sur les fibres des tissus et engendrent des accidents de couleur, principalement dans les impressions.

1583. **Gommeline.** — La gommeline est un produit blanc qu'on obtient quand on fait bouillir de la fécule avec 2 pour cent d'acide chlorhydrique et qu'on ajoute au mélange un peu de gomme adragante. Ce produit est employé, à cause de sa solubilité et de sa neutralité, comme mucilage pour certaines couleurs dans l'impression. On préfère l'acide chlorhydrique à l'acide azotique pour faire la gommeline, parce que, avec cet acide, le produit est plus blanc.

1584. **Léiocome.** — Le léiocome est de la fécule qu'on a arrosée avant de lui faire subir une torréfaction; il est plus soluble que la fécule. Le léiocome sert comme mucilage dans l'impression.

1585. **Caractères des fécules torréfiées.** — Dans le commerce on exige une certaine nuance pour les fécules torréfiées. Lorsque la couleur est trop foncée, la fécule peut nuire à l'éclat des impressions; si elle ne l'est pas assez, la fécule n'est pas suffisamment soluble. On détériore les gravures par la production de raies quand on imprime des couleurs avec des fécules trop torréfiées.

Pour voir si une fécule est suffisamment torréfiée, il suffit de mettre, par exemple, 10 grammes de fécule torréfiée dans 10 grammes d'eau; si la fécule se dissout totalement, c'est qu'elle a été suffisamment torréfiée; si elle laisse un dépôt noir, c'est qu'elle a été trop torréfiée.

DEXTRINE

1586. **Historique.** — La dextrine est de la fécule rendue soluble. Le nom de *dextrine* lui a été donné parce qu'elle jouit de la propriété de dévier à droite le rayon de lumière polarisée. La dextrine est isomère de la fécule, elle a la même composition.

1587. **Préparation de la dextrine.** — On prépare la dextrine par trois procédés différents : 1° en transformant la fécule en dextrine à l'aide d'un acide; 2° en traitant la fécule par la diastase; 3° en torréfiant la fécule.

1° *Procédé par les acides.* Selon M. Payen, on peut préparer la dextrine en délayant par exemple 2 kilogrammes d'acide azotique ordinaire dans 200 à 300 litres d'eau, et en mêlant ce liquide avec 1000 kilogrammes de fécule. Après une agitation convenable, on dessèche le mélange à l'air jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 24 à 25 pour cent d'eau, puis on soumet la fécule à l'action d'une étuve dont la température est de 100° à 130°. On est certain que l'opération est terminée quand, prenant un peu de fécule, on la délaye totalement dans l'eau froide. On a une fécule plus blanche lorsqu'on remplace l'acide azotique par l'acide chlorhydrique et lorsqu'on porte la température à 100° pendant 4 heures.

2° *Procédé par la diastase.* On délaye de la fécule dans de l'eau, on verse dessus de l'eau bouillante, de manière à faire de l'em-

pois, puis on ajoute 10 pour cent d'orge germée réduite en poudre. La matière, suffisamment agitée, devient liquide et sucrée; lorsque la dissolution est effectuée, on porte rapidement le liquide à 100°, afin d'empêcher la diastase d'agir sur la fécule hydratée et de la transformer en sucre. On filtre ensuite la liqueur et on l'évapore à consistance sirupeuse.

1588. **Diastase.** — Pour avoir de la diastase à l'état de pureté, on délaye de l'orge germée réduite en poudre dans de l'eau; après plusieurs heures, on exprime la matière à l'aide d'un linge, puis on chauffe le liquide jusqu'à 75° environ, pour coaguler l'albumine. On filtre de nouveau la liqueur; on la chauffe en ajoutant alors de l'alcool : on précipite ainsi la diastase sous la forme d'une poudre blanche qu'on dessèche. La propriété caractéristique de la diastase, c'est de transformer la fécule en *dextrine*, et de changer la dextrine en *glucose* ou *sucre de fécule*, lorsqu'on laisse continuer son action.

3° *Procédé par la torréfaction.* On pulvérise la fécule et on la chauffe à une température de 140° à 160°, dans des cylindres de tôle analogues à ceux qui servent pour brûler le café. Ce procédé présente l'inconvénient de donner des granules trop colorés qui nuisent dans les impressions.

1589. **Usages de la dextrine.** — La dextrine est employée pour apprêter les tissus, les tulles, les gazes. Dans le tissage du coton, du lin, du chanvre, de la laine, de la soie, on en fait usage comme *parment* pour chaîne, en y ajoutant de la glycérine. Dans l'impression, on s'en sert pour épaissir les mordants à la place de la gomme. Comme colle à froid, on l'emploie pour enduire d'une matière gommeuse et transparente les couleurs, pour foncer la couleur des papiers peints. En médecine, on utilise la dextrine blanche pour consolider les membres fracturés. Par exemple, dans 60 centimètres cubes d'eau-de-vie on délaye 100 grammes de dextrine, on y ajoute 40 centimètres cubes d'eau tiède, on forme ainsi un mucilage dont on enduit des bandes de toile qu'on applique ensuite sur la partie lésée.

Pour empêcher que la dextrine ne fermente, on y ajoute une goutte ou deux d'une huile essentielle, comme de l'essence de térébenthine, de l'acide phénique, de la benzine, qui tuent les ferments.

GOMMES ($C^{12}H^{10}O^{10}$)

1590. **Historique.** — Les gommes sont des matières complexes qui découlent des arbres, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther. Elles ont la même composition que les fécules, mais elles en diffèrent par les caractères suivants : les

fécules sont insolubles à froid dans l'eau et solubles à chaud; les gommes, au contraire, sont généralement solubles à froid dans l'eau, et insolubles à chaud ou peu solubles, comme la gomme adragante, qui laisse toujours un résidu. Une fécule traitée par l'acide azotique à chaud engendre de l'acide oxalique; une gomme, dans les mêmes conditions, produit de l'*acide mucique.* On distingue trois sortes de gommes : la gomme de nos arbres à fruits ou *cérasine,* la gomme arabique ou *arabine,* et la gomme adragante, dont le principe essentiel a reçu le nom de *bassorine.*

1591. **Propriétés des gommes.** — Les gommes exposées au soleil subissent une modification qui les rend insolubles ou moins solubles dans les parties où l'action a été le plus vive. Pour le démontrer, il suffit de déposer sur un tissu de la gomme en poudre, et de la chauffer ensuite à une température de 110° à 115°; la gomme, qui était auparavant soluble, devient ainsi insoluble. C'est à cause de l'action solaire sur certains points que la gomme de nos arbres à fruits ne se dissout pas bien, qu'elle se gonfle seulement. La gomme adragante mise en contact avec de l'eau se gonfle d'abord, et au bout de quelques heures elle se dissout imparfaitement; à l'aide d'un artifice très-simple on arrive à la dissoudre. Il suffit pour cela d'arroser la gomme adragante réduite en poudre avec un peu d'alcool, de manière à la couvrir dans toutes ses parties; si l'on verse ensuite de l'eau sur cette gomme, on la dissout totalement par l'agitation. Toutes les gommes doivent être lavées avant d'être dissoutes. Une dissolution de gomme rendue légèrement acide par de l'acide sulfurique dévie à droite le rayon de lumière polarisée. On remarque qu'à mesure qu'une dissolution de gomme change de pouvoir rotatoire, elle change aussi de nature, elle devient glaireuse, on ne peut plus la conserver. Appliquée sur un tissu, une gomme ainsi modifiée le rend roide et dessèche trop la couleur.

Les gommes ne sont pas des corps neutres. M. Frémy a démontré que ce sont de véritables sels dans lesquels un acide est uni à de la chaux. Vauquelin a constaté autrefois qu'en traitant de la gomme par du chlore, on obtenait de l'acide citrique; mais jusqu'ici l'expérience a été répétée sans succès.

1592. **Usages des gommes.** — Les gommes sont employées pour faire des mucilages, des sirops et des vernis. Dans l'impression, on en fait usage pour épaissir les mordants et les couleurs; on s'en sert aussi dans les apprêts des tissus blancs et imprimés.

SUCRES

1593. **Historique.** — On désigne sous le nom de *sucre* des corps ayant une saveur douce, qui, sous l'action d'un ferment, se transforment en alcool et en acide carbonique. Les sucres proprement dits fermentent tous quand ils sont en contact avec de la levûre de bière; mais pour que la fermentation ait lieu, il faut une température de 20° à 25°; une température supérieure détruirait le ferment et empêcherait son action sur le sucre. A une température voisine de 0°, la fermentation va mal. Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps une dissolution sucrée à elle-même, après y avoir ajouté de la levûre de bière, de l'acide carbonique se dégage, une fermentation se produit; si l'on distille ensuite le liquide, on obtient de l'alcool. Toutes les matières sucrées ne sont pas des sucres proprement dits. Par exemple la manne, qui a une saveur sucrée, n'est pas un sucre; mise en contact avec de la levûre de bière, elle ne donne pas d'alcool. Dans les huiles et dans certains corps gras on trouve une matière de saveur sucrée appelée *glycérine* ou *principe doux des huiles;* cette matière n'est pas un sucre, elle ne donne pas d'alcool sous l'action d'un ferment. Tous ces corps sont des matières congénères du sucre.

Le sucre de lait n'est pas un sucre dans l'acception du mot, parce qu'il ne fermente pas sous l'action de la levûre de bière; pour qu'il se transforme en sucre, il faut le mettre en contact avec un acide, alors il subit une modification.

1594. **Différence entre les sucres.** — Tous les sucres qui peuvent fermenter sous l'action de la levûre de bière ne sont pas de même nature; les uns, comme le sucre de canne, le sucre de betterave, le sucre de l'érable, ont la propriété de dévier à droite le rayon de lumière polarisée; ils sont cristallisables; les autres, comme le glucose, les mélasses, dévient à gauche le même rayon de lumière polarisée; ils sont incristallisables. Un sucre cristallisable peut être transformé en un sucre incristallisable; mais la réciproque n'a pas lieu jusqu'ici. Par exemple, les sucres de canne, de betterave, de palmier, etc., peuvent être changés en sucre incristallisable, désigné sous le nom de *sucre de glucose;* il suffit pour cela de faire bouillir une dissolution de sucre avec un peu d'acide acétique, sulfurique ou chlorhydrique. Cette propriété est importante à connaître; elle montre avec quelle précaution il faut fabriquer le sucre pour que des acides ne

viennent pas transformer le sucre cristallisable en un sucre incristallisable.

SUCRE DE LAIT ($C^{24}H^{22}O^{22}+2HO$)

1595. **Historique.** — Le *sucre de lait* existe dans le lait des mammifères. Bartoletti l'a mentionné le premier en 1619, et Testi l'a fait connaître en 1698. On lui donne indifféremment les noms de *lactose,* de *lactine.* C'est ordinairement par l'évaporation du petit-lait qu'on prépare le sucre de lait.

1596. **Préparation.** — On traite le lait par un peu d'acide qui coagule le caséum; on filtre le mélange, puis on fait évaporer le petit-lait, qui donne le sucre de lait. En Suisse, on utilise le petit-lait provenant de la fabrication du fromage de Gruyère pour faire ce sucre.

1597. **Propriétés du sucre de lait.** — Le sucre de lait, qui est, comme tous les sucres, un composé de charbon et des éléments de l'eau, cristallise en prismes rhomboïdaux droits; dans le commerce il se présente sous forme de morceaux cylindriques constituant une agglomération de cristaux autour d'un petit bâton de bois; ses cristaux sont à peine sucrés; ils sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Cette insolubilité de la lactine dans l'alcool permet de l'isoler. Lorsqu'on fait l'analyse d'un lait, elle la fait distinguer du glucose, qui est soluble dans l'alcool; quand on fait bouillir du sucre de lait avec un peu d'acide étendu, on le transforme en glucose. Si l'on met le sucre de lait en contact avec un acide fort, il se colore; l'acide azotique le change en acide mucique et en acide oxalique. La lactine peut fermenter, mais le résultat de la fermentation varie selon la nature du ferment. Par exemple, quand on fait chauffer à 40° un lait frais, le caséum qu'il renferme agit comme un ferment, il se fait de l'alcool. Chez les peuples orientaux, on fait fermenter le lait de jument pour en faire une liqueur alcoolique. Quand, au contraire, on abandonne du lait à l'air, il finit par s'aigrir, une fermentation lactique a lieu, le caséum transforme le sucre de lait en acide lactique.

1598. **Usages du sucre de lait.** — Le sucre de lait a peu d'usages aujourd'hui. Lorsque le sucre était cher, on en mêlait avec de la cassonade. Cette falsification n'a plus sa raison d'être. En médecine, on a conseillé le sucre de lait comme un adoucissant. Quelques dentistes l'introduisent dans la préparation de leurs pâtes.

GLUCOSE ($C^{12}H^{12}O^{12}$)

1599. **Historique.** — On désigne sous le nom de *glucose, sucre de raisin, sucre de fécule,* le sucre que l'on obtient en traitant la fécule, les gommes, la cellulose, le sucre de lait par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, sous l'influence d'une certaine température. Le glucose existe abondamment dans la nature; c'est lui qui constitue en partie le sucre des raisins, des figues, des cerises, du miel, etc. Le sucre de glucose ou le glucose est un véritable sucre, car il peut fermenter sous l'action d'une matière azotée et produire de l'alcool et de l'acide carbonique :

$$C^{12}H^{12}O^{12}=2(C^4H^6O^2)+4CO^2.$$

Le produit de la fermentation est en réalité plus complexe que ne l'indique la formule. Lôwitz et Proust sont les premiers chimistes qui ont constaté la différence entre le sucre de canne et le sucre des fruits. Plus tard, Kirchoff a constaté la transformation de l'amidon en sucre, quand on le faisait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu. En 1819, Braconnot annonça que de la toile, du coton, des chiffons, du papier, en un mot de la cellulose, donnaient du sucre dans les mêmes conditions. On donna à ce sucre le nom de glucose (γλυκυς, doux) à cause de sa saveur douce et sucrée.

1600. **Préparation du glucose.** — Dans les laboratoires on prépare le glucose en faisant arriver de la vapeur d'eau A (fig. 191) dans un flacon ou un verre à pied CB contenant une dissolution d'amidon ou de fécule et un peu d'acide sulfurique. En moyenne, pour avoir le glucose le plus sucré, il faut 2,5 d'acide sulfurique pour 100 de fécule. Pour le succès de l'opération, la température de l'eau doit être au moins à 100°. Autrefois il fallait 18 heures pour faire du sucre de fécule; aujourd'hui, 10 à 12 minutes après la dissolution de la fécule on a du glucose. Lorsque l'opération est terminée, on ajoute de la craie

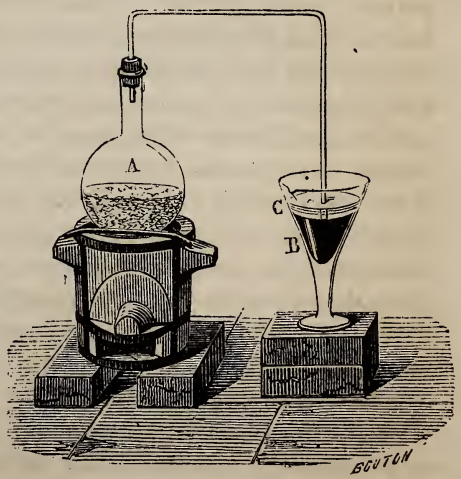

Fig. 191.

en poudre dans la dissolution, tant qu'il se produit une effervescence, afin de saturer l'excès d'acide, puis on filtre la liqueur et on la concentre. Pour savoir si l'amidon est transformé en glucose, on prend une petite portion de la dissolution et on y ajoute de l'iode; si tout l'amidon est devenu du sucre de fécule, la liqueur ne se colore plus en bleu.

Dans l'industrie, on opère dans des cuves fermées. Lorsque la liqueur est saturée par de la craie, on laisse déposer le sulfate de chaux qui s'est formé pendant 2 ou 3 heures, puis on décante le liquide, on le filtre sur du noir animal et on l'évapore dans une chaudière. Si la température est maintenue au-dessus de 100°, l'opération dure environ 6 heures.

Le sirop est concentré à différents degrés, selon ses usages. Le sirop pour brasseur est concentré jusqu'à ce qu'il marque 33° à 36° à l'aréomètre. On peut le filtrer sur du noir animal qui a déjà servi, parce que sa coloration ne nuit pas à la bière. Quand il s'agit de faire du sirop pour bière blanche, on le filtre sur du noir animal qui n'a pas servi. C'est à l'aide d'un tour de main qu'on le rend parfaitement blanc. Autrefois on filtrait le liquide quand il marquait environ 31° à l'aréomètre, puis on l'évaporait jusqu'à la concentration voulue; mais pendant cette seconde opération, le glucose s'altérait toujours un peu; aujourd'hui on filtre le sirop quand il marque 33°, 36° et même 38° sans inconvénient. Pour cela, comme le sirop est épais, on enveloppe le filtre d'eau bouillante ou de vapeur d'eau, on ramollit de cette manière le sirop jusqu'à le rendre très-fluide.

Les fécules de pomme de terre, dont on se sert pour faire le sirop de glucose, renferment une huile essentielle qui a une odeur d'autant plus désagréable qu'elle devient plus forte au contact de l'acide sulfurique. Un des meilleurs moyens pour détruire cette odeur, c'est de faire passer dans un tuyau en forme de serpentin la vapeur des cuves et de la faire arriver sous le foyer des chaudières; le gaz qui sort sert alors à la combustion.

Dans les fermes on fabrique le glucose avec de l'amidon et de l'orge germée. Pour cela on chauffe de l'eau à une température entre 60° et 80°, puis on y verse une dissolution d'amidon. Lorsque la matière est convertie en empois, on y introduit de l'orge germée, c'est-à-dire de l'orge qu'on a préalablement mouillée, desséchée et moulue; on agite le mélange pendant plusieurs heures, en maintenant la température entre 70° et 80°. Aussitôt que la transformation est complète, l'amidon disparaît entièrement, on obtient un liquide qui est évaporé après avoir été décanté et filtré.

1601. **Sucre de diabète.** — Dans la maladie connue sous le nom de *maladie de diabète,* on rend des quantités considérables d'urine dont on peut retirer du sucre. Par exemple, 25 litres d'urine d'un diabétique peuvent donner jusqu'à 1 kilogramme de sucre. Pour retirer ce sucre, il suffit d'évaporer l'urine au bain-marie, de verser dans le liquide concentré de l'alcool bouillant qui dissout le glucose. On filtre la liqueur sur du noir animal, puis on la concentre. Par le refroidissement, il se forme des cristaux de sucre qu'on purifie par des cristallisations réitérées.

1602. **Propriétés du glucose.** — Le glucose cristallise lentement sous la forme de petits cristaux mamelonnés. Quand il renferme de la dextrine, il n'est plus cristallisable; il se présente alors sous la forme de sirop dit *sirop de glucose;* il est plus soluble dans l'alcool que le sucre de canne. C'est un sucre dont la saveur est moins sucrée que celle du sucre ordinaire; il est moins soluble dans l'eau que lui. Le glucose chauffé à 150° environ se change en caramel.

1603. **Distinction des sucres de glucose et de canne.** — On distingue le sucre de glucose du sucre de canne ou de betterave par la propriété qu'a la liqueur de Felhing, qui est un composé de sulfate de cuivre, d'acide tartrique et de potasse en excès, d'être réduite par le glucose et non par le sucre de canne. On fait chauffer une petite portion de la dissolution de sucre avec un peu de cette liqueur dans un petit ballon; s'il y a du glucose, le sel de cuivre est réduit presque immédiatement à l'état d'oxyde rouge de cuivre.

1604. **Usages du glucose.** — Le glucose est employé dans la fabrication de la bière; il en résulte un avantage et un inconvénient. En effet, quand on est forcé de faire de la bière dans les grandes chaleurs, si l'on ne fait usage que de houblon et d'orge germée, comme l'orge contient une matière azotée soluble à la température de l'ébullition, celle-ci s'altère, engendre de l'acide lactique qui empêche la bière de se conserver. Pour diminuer les causes d'altération, les brasseurs ajoutent du sirop de fécule; un excès ôte toutefois de la qualité à la bière. Quand le sirop de fécule ou le glucose était moins cher, on en ajoutait beaucoup : aussi la bière préparée avec lui était moins nourrissante, moins agréable et moins salubre. Pendant longtemps, le sirop de fécule a servi de matière première aux distillateurs pour faire de l'alcool; mais aujourd'hui on fait celui-ci avec beaucoup plus d'économie en employant les résidus du sucre de betterave. En pharmacie, on utilise le sirop de fécule pour faire des sirops. Dans l'économie domestique, on en ajoute dans les confitures

communes et dans les fruits confits pour les conserver et leur donner de la consistance; mais pour cet usage on emploie le sirop de fécule incristallisable, parce que si l'on faisait usage du sirop de fécule pour brasseur, c'est-à-dire du sirop qui ne contient plus de dextrine, les liquides sirupeux se prendraient en masse solide. A cause du bon marché, on le fait entrer dans le pain d'épice, qui est un mélange de farine de seigle, de sirop de fécule et de mélasse. On le fait aussi servir dans la fabrication des sucres d'orge, c'est même à cause de cela que ces derniers sont si hygrométriques. Pour les conserver intacts on est obligé de les mettre dans des bocaux où est déposée une couche de chaux vive qui absorbe l'eau. Au reste le glucose ne peut nuire qu'autant que l'acide sulfurique n'aurait pas été suffisamment saturé.

SUCRE DE CANNE ($C^{12}H^{11}O^{11}$)

1605. **Historique.** — Le sucre a été connu de toute antiquité; cependant le nombre des plantes employées à la fabrication du sucre est restreint. Autrefois on extrayait le sucre principalement de la canne à sucre, qui est originaire des Indes, de là même le nom de *sucre de canne*. Dans les Indes anglaises, on cultive le palmier pour avoir du sucre, du sagou et du vin; dans le Canada, on se sert de l'érable; au Mexique, on a recours au maïs, connu sous le nom de *blé de Turquie*, quoique originaire de l'Amérique, pour faire le sucre. On en prend la tige avant la floraison. En Europe, depuis qu'un chimiste allemand, nommé Marggraff, découvrit en 1745 le sucre dans la betterave, on se sert de cette plante pour fabriquer le sucre; aujourd'hui la betterave dite de Silésie fournit la plus grande partie du sucre que l'on consomme.

Le sucre de canne est identique au sucre de betterave; il se caractérise par sa saveur sucrée agréable au goût. Comparé au glucose, il sucre trois fois plus que lui. Le sucre forme avec la chaux, la baryte, des sucrates moins solubles à chaud qu'à froid. C'est sur cette propriété qu'est fondée la défécation, qui consiste à traiter le jus de la betterave par de la chaux.

1606. **Préparation du sucre de betterave.** — Comme les procédés de préparation du sucre ont beaucoup varié depuis quelques années, nous résumerons seulement les divers perfectionnements apportés à cette préparation.

Pour faire du sucre, on rejette en général la betterave rouge,

parce que sa couleur gêne dans la préparation du sucre blanc; on néglige également la betterave connue sous le nom de *betterave de disette* ou de *betterave à vache,* quoiqu'elle soit énorme, parce qu'elle est moins riche en sucre; on emploie plus particulièrement la *betterave de Silésie,* la *betterave blanche* à collet vert, qui donne le maximum de sucre. Lorsque les betteraves ont été recueillies, on les lave dans des cylindres à clair-voie placés au milieu de l'eau. Les betteraves entrent par une extrémité et sortent par l'autre. Après le lavage, on fait passer les betteraves à la râpe. Pour cela, on les place une à une dans une espèce d'auget d'où elles sont poussées mécaniquement vers un cylindre armé de dents qui les réduit en pulpes très-minces et déchire les cellules dans lesquelles se trouve logé le sucre. Depuis un an, on se sert d'une râpe modifiée par M. Champenois, qui permet de râper 100,000 kilogrammes de betterave en 24 heures.

La pulpe tombe, à l'état liquide, dans une auge d'où, à l'aide d'une pompe, on l'introduit dans des sacs de laine. A mesure que les sacs sont pleins, on les range sur une table dont la surface est inclinée. Autrefois les tables et les ustensiles en usage étaient en bois; depuis quelques années on a supprimé le bois, parce que le sucre, s'infiltrant dans les pores, engendrait des moisissures et des ferments qui altéraient le jus. On fait usage actuellement de cuivre mince ou de tôle plombée. Les sacs sont placés sur les tables en tas, séparés par des claies en fils de fer. A l'aide d'une presse hydraulique on fait ensuite sortir le jus. Depuis qu'on sépare les sacs par des claies, ils ne se dérangent plus. Le jus qui en découle est recueilli dans un grand réservoir.

1° *Défécation.* Pour éviter qu'une fermentation ne se produise à cause des matières azotées qui se trouvent dans le jus, on met, depuis cette année, immédiatement le sirop en contact avec un *excès* de chaux. Pour cela, on ajoute jusqu'à 2 pour cent de chaux hydratée. On a constaté que quand le jus est rendu alcalin, il devient vénéneux pour les matières fermentescibles. On agite le mélange, et à l'aide d'un monte-jus qui consiste en une pompe dans laquelle la vapeur arrive et presse sur le liquide, on fait monter le jus dans les chaudières à défécation. Celles-ci consistent en des vases quadrangulaires à angle arrondi d'une capacité très-grande. Chaque chaudière est chauffée par un serpentin analogue à celui des distillateurs, placé à la partie inférieure de la chaudière même. De la vapeur circule dans ce serpentin, échauffe le liquide. Bientôt de la mousse s'élève en abondance; lorsque celle-ci monte trop rapidement, à l'aide d'un balai de bouleau on l'agite et on verse en même temps quelques gouttes d'huile de colza

ou autre qui, faisant glisser les globules les uns sur les autres, rabat la mousse entièrement. Ensuite on fait arriver dans la chaudière l'acide carbonique pour saturer la chaux. Après la carbonatation on décante la liqueur claire dans un bac à l'aide d'un tube en caoutchouc vulcanisé portant un flotteur qui le force toujours à rester à la surface du sirop. Ensuite on fait passer le magma qui est au fond de la chaudière dans un *filtre-presse* (1) imaginé par M. Daneck. Autrefois cette opération était la plus sale de la fabrication du sucre, on était obligé de remplir des sacs de ces matières et de les comprimer pour en extraire le reste du jus. Aujourd'hui, grâce à ce filtre qui peut servir à extraire de toute matière boueuse un liquide clair, le travail n'est plus insalubre. Quand on a obtenu ce liquide clair, on procède à une seconde carbonatation en ajoutant successivement de la chaux et de l'acide carbonique en excès ; on fait bouillir ensuite le liquide pour chasser l'excès d'acide carbonique. Cela fait, on filtre la liqueur sur du noir animal, en ayant soin d'ajouter un petit excès de chaux que le noir animal retient, pour que la liqueur acide ne change pas le sucre en glucose. On évapore ensuite le sirop dans des chaudières tubulaires analogues à celles des chemins de fer. C'est ce qui constitue ce qu'on appelle la *cuite*.

2° *Cuite*. Depuis quelques années on réalise une économie considérable en se servant d'un appareil à triple effet formé de trois chaudières tubulaires.

Le liquide carbonaté deux fois et passé sur le noir animal marquant 5° Baumé, est amené, à l'aide de pompe, dans la première chaudière formée de tubes entre lesquels circule la vapeur. Bientôt le liquide échauffé, devenant plus léger, s'élève et passe dans la seconde chaudière. La vapeur produite par le jus suffit pour chauffer la deuxième chaudière, dont on favorise la cuisson en y faisant un vide imparfait. Quand le sirop a passé dans la troisième chaudière, qu'il marque 25° à l'aréomètre, on le filtre sur du noir animal en grain, puis on le cuit dans un vide imparfait obtenu à l'aide d'une pompe aspirante. Dès que la concentration du liquide est arrivée au point où les cristaux de sucre commencent à se faire, on le soutire dans des baquets plats pour le refroidir.

3° *Cristallisation*. Autrefois, pour éliminer le sirop qui est dans les cristaux, on mettait la masse pâteuse dans des formes analogues au pain de sucre, l'égouttage se faisait de lui-même, le sirop

(1) Voir la description du *filtre-presse* dans le compte rendu de la Société d'agriculture.

s'échappait peu à peu par la pointe de la forme, et le sucre restait. Il fallait de 8 à 12 jours pour effectuer cette opération, encore du sirop restait-il toujours inhérent aux cristaux. Aujourd'hui on *turbine* le sucre, c'est-à-dire on l'égoutte dans un appareil à force centrifuge analogue à ceux qu'on emploie pour dessécher le linge. Pendant la rotation, on injecte dessus un peu de vapeur; le sucre, qui est jaune d'abord, devient blanc à mesure que l'égouttage s'effectue. En moins de 5 minutes, l'opération est terminée.

Les *appareils turbines* dont on se sert sont des espèces de tamis cylindriques tournant avec une rapidité considérable. A l'aide d'un tuyau on fait arriver à la surface du tamis la bouillie mêlée de mélasse et en même temps on ajoute une dissolution de sucre qui déplace la mélasse. Après l'opération, il ne reste plus sur le tamis que la cassonade ou le sucre brut.

4° *Raffinage du sucre.* Dans l'industrie, pour raffiner le sucre, c'est-à-dire pour le rendre plus blanc et plus pur, on dissout le sucre brut dans une chaudière qui se trouve à la partie inférieure de la fabrique, en élevant la température du liquide jusqu'à 50° environ. L'eau qu'on emploie pour faire cette dissolution est l'eau de lavage des filtres. Pour empêcher que le sucre ne se dépose pendant la dissolution, on l'agite mécaniquement. Lorsque la température marque de 50° à 55°, on fait couler le liquide dans un *monte-jus* et on le mélange avec du noir animal fin et du sang de bœuf. A l'aide d'une pression exercée par la vapeur, on le fait monter à 15 mètres environ de hauteur, dans une chaudière à clarification qui est fermée. Lorsque la chaudière est à moitié remplie, on lance dans la chaudière, à l'aide d'un tube, une certaine quantité de vapeur provenant d'un générateur, pour chasser l'air, qui s'échappe alors par un ajutage. Aussitôt que la vapeur commence à sortir, on est certain que l'air est expulsé; par suite, il se fait un vide relatif. Le liquide, qui est déjà à la température de 60° à 65°, entre en ébullition. On le porte aussitôt à une température de 104° à 105° pour coaguler les matières albumineuses. En 5 minutes la coagulation est complète, on ouvre un robinet à la partie inférieure de la chaudière qui n'est rien autre chose qu'une soupape, tout le liquide s'écoule sur des filtres à poche ressemblant au filtre-presse de M. Daneck. Ensuite on le filtre de nouveau sur du noir en grain et on le met dans des formes pour avoir les pains de sucre.

Autrefois on faisait usage de formes coniques en argile cuite; mais elles avaient l'inconvénient de conserver des matières fermentescibles; aujourd'hui on emploie des formes en tôle revêtues

d'une couche de peinture au feu. Quand le sucre est égoutté, on procède au *clairçage,* qui est une espèce de lavage avec un sirop de sucre, pour enlever toutes les matières solubles qui sont restées dans les pains. Pour cela, on verse sur le fond des formes une dissolution de sucre. A mesure que le sucre s'épure, la liqueur qui passe à travers les pains devient de moins en moins colorée. On achève la dessiccation en plaçant les pains dans des étuves. C'est à la sonorité du pain de sucre qu'on reconnaît sa dessiccation. Il y a quelques années encore, pour enlever la mélasse qui restait dans les pains de sucre après la cristallisation et l'égouttage, on procédait au *terrage,* qui consistait à placer sur le fond des pains de sucre une bouillie d'argile dont l'eau, filtrant à travers le sucre, entraînait le sirop coloré. Aujourd'hui ce mode de blanchiment est abandonné.

1607. **Sucre de canne.** — Le sucre de canne s'extrait de la même manière que le sucre de betterave. On écrase la canne à sucre entre deux rouleaux, il en sort un liquide sucré appelé *vesou,* qu'on traite comme le jus de betterave. La *bagasse* qui reste sert de combustible.

1608. **Résidus provenant de l'extraction du sucre.** — Jusqu'ici les mélasses provenant de l'extraction du sucre étaient seulement utilisées pour en extraire d'abord l'alcool contenu et ensuite les sels de potasse. Ainsi la mélasse obtenue par le traitement de la canne à sucre était distillée, après avoir été soumise à la fermentation, pour faire le rhum; celle qu'on retirait des betteraves servait à la préparation de l'alcool.

Les *vinasses* qui restent après la distillation, calcinées dans des fours, engendraient la potasse du commerce. Cette potasse est une matière complexe, car parmi tous les corps qu'elle contient, on y constate une assez grande quantité d'acide nitrique. C'est même à cause de cela qu'on a souvent des détonations lorsqu'on calcine les vinasses dans des capsules pour y rechercher le rubidium, découvert il y a quelques années dans la betterave.

Depuis un an le parchemin sulfurique a été appliqué avec succès à la séparation du sucre qui reste dans les mélasses.

1609. **Procédé Dubrunfaut.** — Quand on a extrait des mélasses tout le sucre qu'on peut en extraire, il reste encore, sur 100 de liquide, 50 de sucre cristallisable qui jusqu'ici était perdu. M. Dubrunfaut, appliquant les procédés de la dialyse à la séparation du sucre des mélasses, est parvenu, dans ces derniers temps, à réaliser une économie considérable dans la fabrication du sucre.

En effet, ce qui rend la cuite du sucre difficile, ce sont les sels qui se concentrent dans les sirops et dans les mélasses. Ainsi, il

existe du sel marin, de l'azotate de potasse qui forment avec le sucre des sels cristallisables tout à fait nuisibles à sa cristallisation. A l'aide du parchemin sulfurique disposé d'une manière convenable, M. Dubrunfaut parvient à séparer de la mélasse presque tout le sucre cristallisable qu'elle peut contenir; son application est fondée sur un principe découvert autrefois par Dutrochet : qu'une membrane végétale ou animale mise en contact d'un côté avec du sucre et une dissolution saline, et de l'autre avec de l'eau pure, en détermine la séparation; la matière saline passant plus vite que l'eau et le sucre, traverse la première la membrane. Mais entre cette expérience et l'application faite par M. Dubrunfaut (1), il y a une distance énorme.

1610. **Propriétés physiques du sucre.** — Le sucre se trouve dans le commerce sous deux états, le sucre en pain et le sucre candi. Le premier est formé par l'agglomération de petits cristaux; le second, au contraire, est obtenu en tendant des fils dans des terrines pleines d'une dissolution concentrée de sucre; les cristaux viennent se déposer sur ces fils. Pour augmenter leur volume, on les arrose de temps en temps avec une dissolution de sucre plus concentrée. La densité du sucre est 1,6. Le sucre est soluble dans l'eau en toute proportion, mais il est peu soluble dans l'alcool.

Quand on fait fondre du sucre, on obtient une espèce de verre que l'on peut couler dans des moules; c'est de cette manière que l'on prépare le *sucre d'orge.* Si l'on abandonne le sucre fondu à lui-même, il reprend peu à peu sa forme cristalline. On le constate en observant un bâton de sucre d'orge : l'intérieur reste amorphe et translucide, tandis que l'extérieur se recouvre d'une couche cristalline. Vers 220°, le sucre fondu se transforme en *caramel,* dont on fait usage pour colorer le bouillon et les eaux-de-vie blanches.

1611. **Propriétés chimiques du sucre.** — Le sucre agit comme agent réducteur, c'est à cause de cela qu'on le fait entrer dans la préparation de certaines cuves à indigo et comme réserve; il jouit de la propriété de masquer les oxydes. Par exemple, quand on met du sucre dans un sel de fer, de cuivre, le fer, le cuivre ne sont plus précipités par la potasse. Cette propriété est utilisée dans l'impression et dans la teinture. Ainsi, lorsqu'on veut imprimer une couleur avec réserve sous le mordant, on ajoute du sucre ou une matière féculacée qui en donne, dans le mordant. Partout où l'on fixe du sucre, la couleur ne reste pas,

(1) Voir la description des appareils de M. Dubrunfaut dans le compte rendu de la Société d'agriculture.

l'oxyde est dissimulé. Les alcalis se comportent différemment, selon la nature des sucres. Par exemple, lorsqu'on fait bouillir de l'indigo avec de l'alcali et du glucose, l'indigo est réduit ; mais si l'on met du sucre ordinaire, il n'y a pas de réduction. Pour que la réduction ait lieu, il faut que le sucre soit à l'état de glucose ; il se forme alors une espèce d'acide formique qui agit comme réducteur. C'est ce qui explique pourquoi, dans l'impression, on préfère le glucose au sucre ordinaire, lorsqu'il s'agit d'agent réducteur. Ainsi, lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre, le sucre se modifie, il se transforme en glucose et réduit le sel de cuivre à l'état d'oxyde cuivreux ; mais si, au lieu d'acétate, on emploie le sulfate de cuivre, la réduction est plus prompte ; l'acide sulfurique change plus rapidement le sucre en glucose ; au lieu d'oxyde de cuivre, on obtient du cuivre métallique. Cette réduction trop rapide se remarque lorsqu'on imprime un sel de cuivre comme réserve pour empêcher l'indigo de se fixer sur un tissu. Avec le sulfate de cuivre on obtient une réduction trop complète, il se fait du cuivre métallique qui salit l'impression : aussi on préfère l'acétate au sulfate de cuivre dans ces applications.

1612. **Usages du sucre.** — Le sucre entre dans l'alimentation, il sert aussi dans l'impression comme agent réducteur. Dans l'économie animale, il joue le rôle des fécules en fournissant l'aliment respiratoire. C'est un stimulant, ayant la propriété antiseptique et antiputride. C'est à cause de cela qu'il est employé pour conserver le raisiné, les confitures, en un mot les matières végétales en dissolution. Le sucre plaît à la plupart des animaux : les chevaux, par exemple, s'habituent au sucre ; c'est pourquoi, dans certains pays, on mêle le fourrage, la paille hachée avec une dissolution de mélasse, principalement lorsque ces matières ont fermenté et qu'elles laissent échapper un peu d'odeur.

1613. **Révivification du noir animal.** — Le noir animal qui a servi à la décoloration du sucre peut être employé presque indéfiniment lorsqu'on a soin de le révivifier, comme cela se pratique aujourd'hui dans la plupart des fabriques de sucre. Quand un noir animal est épuisé, on le lave d'abord à l'eau pure, puis à l'eau acidulée par un millième environ d'acide chlorhydrique, s'il contient beaucoup de carbonate de chaux ; cela fait, on le dessèche sur plaque, puis on le fait passer dans des appareils (1) qui ne sont rien autre chose que des tubes de fonte portés à une certaine température.

(1) Les appareils les plus estimés aujourd'hui sont l'appareil de M. Cail et celui de

BLÉ, FARINES, PAIN

Pour faire le pain, on se sert de farines extraites du blé par une mouture convenable.

1614. **Blé.** — Le blé est, comme la pomme de terre, composé à l'extérieur d'une enveloppe analogue au liége, et à l'intérieur, de cloisons celluleuses renfermant la matière nutritive. Lorsqu'on écrase le blé ou qu'on le moud, on obtient de la farine et du son.

1615. **Composition de la farine.** — La farine est composée d'amidon, d'albumine analogue au blanc d'œuf, et de gluten formé d'une chair végétale appelée *fibrine,* identique à la fibrine qui constitue la chair musculaire. Pour mettre ces principes en liberté, il suffit de faire une pâte avec de la farine et de la malaxer sous un léger filet d'eau. Celle-ci entraîne l'amidon et devient laiteuse. La pâte perdant son amidon, prend un aspect fibreux, elle acquiert une grande élasticité, on lui donne le nom de *gluten;* en réalité, c'est de la *fibrine*, identique, par la composition atomique, avec la fibrine animale. C'est à cause de cela qu'on l'appelle quelquefois *viande végétale.*

L'eau renferme l'*amidon* et une matière soluble analogue à l'albumine; elle contient aussi des traces de sucre de lait, de phosphate de potasse et de sels calcaires; mais ce qui domine dans l'eau, c'est l'amidon, qui finit par se déposer.

1616. **Panification.** — En général, le pain se fait de la manière suivante : on conserve un morceau de pâte d'une opération précédente qui sert de *levain.* Lorsqu'on veut faire la pâte, on délaye le levain dans de l'eau tiède avec de la farine, puis on ajoute un peu de levûre de bière; on introduit ensuite de la farine en quantité suffisante pour que la pâte soit doublée en volume; on l'abandonne à elle-même pendant une heure environ pour la faire gonfler. Cela étant, on délaye le levain dans une plus grande quantité d'eau avec de la farine, on y ajoute une certaine quantité de sel, puis on bat le mélange fortement, soit avec les bras, ce qui constitue le pétrissage à la main, soit à l'aide d'un pétrin mécanique. Quand le mélange est effectué, on divise la pâte par portions sous forme de pain et on l'abandonne à elle-même pendant une heure environ. Une fermentation s'établit, il

MM. Guive et Durieu. A l'aide de ce dernier, on peut brûler les gaz provenant de la carbonisation du noir animal.

se forme de l'alcool et il se dégage de l'acide carbonique qui soulève l'intérieur de la pâte. Lorsque la pâte ne lève pas, elle donne un pain difficile à digérer, auquel on donne souvent le nom de *pain azyme,* c'est-à-dire pain sans levain. Le four dans lequel on met la pâte est porté à une température de 300°; mais on a constaté qu'à l'intérieur de la pâte le thermomètre ne marquait que 110° environ.

Actuellement, dans quelques boulangeries on fait usage d'un procédé qui consiste à faire la pâte sans levûre. On délaye la farine dans un pétrin mécanique clos; au lieu d'eau ordinaire, on y introduit de l'eau chargée d'acide carbonique, comme l'eau de Seltz. Lorsque le pétrissage est terminé, on ouvre le pétrin, le gaz, en cherchant à s'échapper, soulève la pâte, la gonfle. Quand on cuit cette pâte, on obtient un pain présentant de la régularité dans les pores, qu'on nomme vulgairement les *yeux.*

1617. **Falsification des farines.** — La falsification la plus commune consiste à introduire dans la pâte le plus d'eau possible. Dans l'état normal, la farine renferme de 12 à 18 pour cent d'eau, le blé en contient de 12 à 13 pour cent, le blé tendre en a jusqu'à 18 pour cent. Lorsqu'on conserve une farine en un lieu humide, elle absorbe de l'eau, et par suite elle pèse davantage. Pour se rendre compte de la quantité d'eau contenue dans une farine, on en pèse un certain poids et on la dessèche, la différence des pesées avant et après l'expérience indique le poids de l'eau absorbée. Une farine qui renferme 22 à 25 pour cent d'eau est une farine fraudée, elle ne peut se conserver, les moisissures ne tardent pas à s'y mettre. En Amérique, on dessèche les farines de telle manière qu'elles ne renferment que 4 à 5 pour cent d'eau, lorsqu'on les expédie dans des barriques. On peut reconnaître la présence d'une fécule dans de la farine, en humectant avec un peu de potasse une petite portion de la farine, et en l'examinant au microscope, comparativement avec une farine ordinaire. On se sert à cet effet d'eau contenant $\frac{1}{50}$ de potasse. Les globule formés par la farine de pomme de terre s'accroissent beaucoup plus que ceux du blé. On touche ensuite les grains suspects avec une dissolution d'iode, la fécule se colore en bleu. Les petits grains proviennent de l'amidon de froment et les gros sont formés par la fécule de pomme de terre.

Lorsqu'une farine est avariée, on la falsifie quelquefois avec un peu de sulfate de cuivre, qui donne au pain l'apparence de bonne qualité. On reconnaît cette fraude en recherchant le cuivre dans la cendre du pain.

1618. **Usages du blé.** — Le blé sert à la préparation des fa-

rines et des pâtes alimentaires telles que vermicelle, macaroni, etc. Pour celles-ci on emploie plus particulièrement les blés durs, d'un aspect moins blanc; ils sont plus glutineux. Avec eux les pâtes résistent mieux à l'eau, elles se déforment moins.

MALADIES DES CÉRÉALES

Les blés sont sujets à des maladies qui dénaturent les farines et les rendent impropres à l'alimentation.

Les principales maladies sont 1° la *rouille,* qui se caractérise par des taches blanches à la surface des organes, recouvrant une poussière jaune formée de capsules sphériques; 2° le *charbon,* champignon microscopique qui se développe à la surface du grain; 3° la *carie,* champignon qui se forme dans l'intérieur du grain. C'est à l'effet d'éviter ces maladies qui envahissent quelquefois des récoltes entières qu'on chaule les blés.

Il existe encore d'autres champignons microscopiques, qui ne présentent pas moins d'inconvénients : ainsi l'*ergot* du seigle est un champignon qui se développe à la place du grain. Son nom lui vient de ce qu'il ressemble à l'ergot du coq par sa forme. C'est un être parasite qui se nourrit de la nature du grain. Le seigle ergoté est un poison très-dangereux pour les animaux. Sous son influence, les ongles, les phalanges des doigts peuvent tomber ou dépérir. On s'affranchit du seigle ergoté en criblant le seigle. Le seigle ergoté, de plus grande dimension, reste sur le crible et le seigle ordinaire passe. En médecine, on utilise le seigle ergoté pour certaines opérations chirurgicales.

Le *botrytis infestans* est un champignon qui envahit les pommes de terre. Le *botrytis bassiana* est un autre champignon qui attaque les vers à soie. M. Bassy a reconnu qu'une des maladies des vers à soie désignée sous le nom de *muscardine* était constituée par les sporules de ce champignon.

L'*oïdium orientiacum* est un champignon qui, en 1843, a envahi les pains de munition.

L'*oïdium tukeri* est le champignon qui s'est développé sur le raisin pendant un certain temps; il a pris naissance dans une serre, en Angleterre, et de là s'est répandu dans presque toute l'Europe.

1619. **Substances employées au chaulage des céréales.** — Les substances employées au chaulage des blés sont : la chaux, les cendres de bois, le purin, les urines putréfiées, le sel marin,

l'alun, le sulfate de soude, le sulfate de cuivre, le vert-de-gris, l'acide arsenieux, le sulfure d'arsenic.

1° *Chaulage à la chaux.* On humecte le blé, puis on le mêle avec de la chaux et on l'étend sur une aire pour le faire sécher avant de le semer. Lorsqu'on emploie la chaux en trop faible quantité, l'effet peut manquer; si, au contraire, on met trop de chaux, on détruit les sporules ainsi que la faculté germinatrice. Par un essai préliminaire il est facile de savoir combien le blé doit absorber d'eau. Pour cela, on pèse une certaine quantité de blé, on le met en contact avec de l'eau pendant un certain temps, puis on pèse de nouveau le grain; la différence des poids donne le poids de l'eau absorbée. 100 grammes de blé laissé l'espace d'une heure dans de l'eau peuvent en absorber 16 grammes. L'expérience a montré que 2 kilog. de chaux suffisent en général par hectolitre.

Le chaulage à la chaux présente plusieurs inconvénients. Comme on se sert de chaux hydratée, souvent on a une chaux mêlée de carbonate de chaux qui se forme pendant l'opération. De plus, le chaulage à la chaux a l'inconvénient de faire respirer aux ouvriers une poussière de chaux. C'est à cause de cela qu'on a proposé d'autres procédés de chaulage aujourd'hui en vogue.

2° *Chaulage au sulfate de soude.* On a conseillé de chauler les blés en les imbibant de chaux et de sel marin ou de sulfate de soude. Ce procédé est très-répandu en Lorraine. On éteint la chaux, puis on la mêle avec une solution de sulfate de soude, on introduit le grain dans ce liquide; après une agitation convenable, on le fait sécher et on le sème. On met ordinairement 640 grammes de sulfate de soude dans 9 litres d'eau tiède par hectolitre de blé, et on y ajoute 2 kilog. de chaux éteinte.

3° *Chaulage au sulfate de cuivre.* Un savant de Genève avait remarqué qu'il se développait des cryptogames sur le blé, malgré le chaulage; il proposa de substituer à la chaux le sulfate de cuivre, qui réussit bien. On fait dissoudre, par exemple, 500 grammes de sulfate de cuivre dans 100 litres d'eau, on y plonge pendant une heure un panier à clair-voie contenant 1 hectolitre de blé, puis on l'égoutte. Lorsqu'on met trop de sulfate de cuivre, on tue la faculté germinatrice. Il faut aussi éviter l'emploi d'un sulfate de cuivre impur contenant du sulfate de fer.

4° *Chaulage à l'arsenic.* Lorsqu'on veut préserver entièrement le blé contre la carie, contre les souris et les campagnols, on a recours à l'acide arsenieux, vulgairement appelé arsenic. Si l'on chaule le blé avec de la chaux ou du sulfate de soude, on attire les souris au lieu de les éloigner; avec l'arsenic, on n'a pas à

craindre cet inconvénient. Par hectolitre de grain on met 2 kilog. de chaux vive et 200 grammes d'acide arsenieux. On a songé à remplacer l'acide arsenieux par l'arsénite de soude, qui est plus soluble et plus actif. Le seul inconvénient qui se présente, c'est d'introduire dans l'économie domestique des substances vénéneuses. On avait cru pouvoir remplacer les matières minérales par des substances végétales toxiques, comme les infusions de coloquinte, d'ellébore blanc, d'absinthe, de noix-vomique; mais on a bientôt remarqué que les animaux nuisibles ne mangeaient pas ces substances amères, par conséquent on a dû renoncer à leurs propriétés.

BOISSONS FERMENTÉES

VINS

1620. Préparation du vin rouge. — Le vin est une boisson que l'on obtient en faisant fermenter le jus de raisin. Pour cela, on met les raisins murs dans de grandes cuves en bois et on piétine les grappes de manière à en extraire le jus. Cette opération constitue le *foulage du raisin*. Peu après, le jus de raisin écrasé entre en fermentation. Il faut, pour le succès de l'opération, que la température ambiante ne soit pas inférieure à 15° environ. Un bouillonnement se produit, de l'acide carbonique se dégage en quantité considérable, soulève peu à peu la pulpe et les matières solides qui, s'accumulant à la surface du liquide, forment une croûte qu'on nomme le *chapeau*.

Lorsque la fermentation s'est ralentie, on soutire le vin et on le met dans des tonneaux. Le résidu ou marc de raisin est de nouveau pressé et le liquide ajouté au premier. Le vin s'éclaircit peu à peu dans les tonneaux et il se fait un dépôt que l'on nomme *lie de vin*. On soutire de nouveau le vin, puis on le colle avec du blanc d'œuf ou de la gélatine. L'albumine, en se coagulant, absorbe comme un réseau toutes les matières qui rendent le vin trouble. On a ainsi le vin rouge ou légèrement jaunâtre.

Depuis quelques années on obtient un meilleur résultat en faisant fermenter le vin dans de grandes cuves fermées à l'abri de l'air. Pour laisser dégager l'acide carbonique, on adapte à la cuve un long tube en fer-blanc plongeant à la fois dans le liquide

et dans un baquet plein d'eau; de cette manière, on se rend compte de la fermentation par le bouillonnement qui a lieu et l'acide carbonique qui se dégage. Le vin ainsi préparé paraît avoir plus de fraîcheur.

1621. **Préparation du vin blanc.** — Pour faire le vin blanc, on se sert indistinctement de raisins rouges ou de raisins blancs; seulement on fait en sorte que la matière colorante qui existe dans la pellicule des grains ne se dissolve pas dans le jus. Pour cela, on sépare le jus des pellicules avant toute fermentation. Le jus alors fermente, mais ne se colore plus.

La coloration est due à la solubilité de la matière colorante dans l'alcool qui se produit au moment de la fermentation. On clarifie le vin blanc avec la colle de poisson.

1622. **Préparation des vins mousseux.** — Les vins mousseux ou vins de Champagne sont généralement préparés avec des raisins rouges dont le jus est suffisamment sucré. On foule légèrement les raisins pour avoir d'abord un liquide qui donne le vin le plus blanc, puis on foule le marc qui donne un vin rosé. On met les moûts dans de grands tonneaux, une fermentation tumultueuse se produit. Au bout de 24 heures, on soutire le liquide et on le met en tonneaux. A un mois d'intervalle, on soutire de nouveau le vin, on le colle jusqu'à trois fois, puis on le met en bouteille en ajoutant au vin de 3 à 5 pour cent de sucre candi.

1623. **Produits de la fermentation.** — Avant la fermentation on trouve dans le liquide du bitartrate de potasse, de l'acide malique, du sucre de raisin; pendant la fermentation il se produit de l'alcool et des traces de glycérine, d'acide succinique, d'acide tartrovinique, d'acide acétique et d'acide lactique.

1624. **Moyens de reconnaître si un vin a été falsifié.** — Pour reconnaître si un vin a été falsifié, il faut constater trois choses : 1° l'*acidité du vin;* 2° la *teneur du vin en alcool;* 3° *les matières fixes* qu'il renferme lorsqu'on en a évaporé une certaine quantité.

1° *Acidité du vin.* Tout vin est acide; s'il ne l'est pas, on dit qu'il est plat. Les bons crus du Rhin contiennent une quantité notable d'acide. En général, les vins s'améliorent en bouteille, on y trouve moins d'alcool; l'acide n'existe plus à l'état de liberté; il se fait alors de l'acide tartrovinique qui est une espèce d'éther contribuant au bouquet du vin. On ne peut pas doser tous les acides contenus dans un vin, on se contente de les doser en masse. Pour cela, on cherche quelle est la quantité de matière alcaline nécessaire pour saturer les acides. On emploie de préférence l'eau de chaux. On est convenu de chercher la quantité

d'eau de chaux nécessaire pour saturer les acides du vin comparativement à celle qu'il faut pour saturer 6 gr. 125 d'acide sulfurique pur incorporé à un litre d'eau (1).

On prend 6 gr. 125 d'acide sulfurique, parce que ce nombre représente une fraction de l'équivalent de l'acide sulfurique. Pratiquement, on fait bouillir pendant quelques instants une portion du vin qu'on analyse, afin d'en chasser l'acide carbonique, puis on cherche quelle est la quantité d'eau de chaux nécessaire à la saturation.

2° *Teneur en alcool.* Pour avoir la quantité d'alcool contenu dans un vin, on en distille un volume déterminé dans une petite cornue. Tout l'alcool passe dans le premier tiers de la distillation. Ce procédé est dû à Gay-Lussac. En général, un vin est d'autant plus riche en alcool qu'il contient plus de sucre. Ce serait une erreur de croire que c'est l'alcool qui fait le vin; ce qui constitue le bon vin, c'est le *bouquet.*

Les meilleurs vins ont rarement moins de 7 à 8 pour cent d'alcool en poids. Un vin qui contient 14 pour cent d'alcool est un vin auquel on en a ajouté.

3° *Matières sèches.* Quand on veut savoir la quantité de matières fixes contenues dans un vin, on évapore dans un vase à fond plat un certain volume de vin, puis on pèse le résidu. Autrefois on opérait sur un demi-litre de vin; aujourd'hui on se contente d'évaporer de 10 à 20 centimètres cubes de vin, on dessèche le tout à l'étuve et on pèse la capsule avant et après l'expérience. La dessiccation peut durer plusieurs jours. Pour éviter toute perte, on ne doit pas chauffer le liquide au-delà de 100°.

Dans les vins sucrés il y a plus de matières sèches; jamais on ne doit trouver moins de 15 grammes de résidu par litre ni plus de 25 grammes. Ce procédé est le meilleur pour voir si un vin a été coupé avec de l'eau. Au reste, il est toujours nécessaire de comparer le résultat de l'analyse avec celui que fournit un vin venant du lieu de production. On pourrait doser la crème de tartre, l'acide succinique et la glycérine qui se trouvent dans le vin.

On avait cru que l'acide succinique donnait au vin la saveur spéciale des liqueurs fermentées; cependant, lorsqu'on a essayé de faire du vin artificiel avec de l'alcool, du bitartrate de potasse, de l'acide succinique, de la glycérine, on a obtenu un vin détestable, ce qui prouve que tous les éléments du vin ne sont pas encore connus.

(1) Incorporer n'est pas ajouter; c'est faire du total un litre.

1625. Sucrage des vins. — Le sucrage des vins consiste à ajouter au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre. Selon les pays, on introduit du sucre de canne ou du sucre de betterave, le plus souvent on met du glucose. Dubrunfaut a toujours blâmé le sucrage des vins. Suivant lui, le moyen de gâter du vin, c'est de le sucrer avec le glucose. Il a recommandé de préférence le sucre raffiné, quoiqu'on ne puisse pas dire que du vin qu'on a sucré soit encore du vin naturel. Le sucrage n'améliore pas le vin. Un moût pauvre en glucose est riche en acide.

Lorsqu'on ajoute du sucre, on augmente la dose d'alcool, mais on ne diminue pas l'acidité du vin. La méthode rationnelle pour diminuer l'acidité d'un vin serait d'ajouter de l'eau, puisqu'on ne peut pas y introduire un alcali. Dans le midi de la France, on mêle de l'alcool avec les vins trop faibles, on ajoute à peu près 5 litres d'alcool par hectolitre de vin; dans les environs de Montpellier, on met de 2 à 3 litres d'alcool par hectolitre. On a viné quelquefois en introduisant jusqu'à 20 litres d'alcool par hectolitre; de là la nécessité de mêler de l'eau au vin.

Les vins que l'on est forcé d'alcooliser sont généralement assez riches en alcool; mais ils possèdent un excès de matières qui peuvent nourrir les ferments. Ces vins contiennent donc encore les éléments de fermentation. Aussi, quand on les transporte, ils produisent une seconde fermentation, et il en résulte une fermentation acétique; c'est pour empêcher la seconde fermentation qu'on détruit le ferment par l'alcool. En Espagne, en Portugal, on vine avec l'alcool extrait des meilleurs vins.

1626. Maladie des vins. — Lorsqu'un vin a subi la fermentation, il n'est pas pour cela entièrement fait. Il faut que l'oxygène de l'air réagisse encore pour que la matière colorante cesse de se dissoudre, qu'elle se dépose, et que le vin prenne cet arome qu'on connaît sous le nom de *bouquet* du vin. On a pensé que s'il y avait moyen d'accélérer l'action de l'oxygène, on parviendrait à faire vieillir le vin avant le temps; mais ce mode de réaction ne pourrait convenir qu'à certains vins. En effet, s'il se produit des changements qui augmentent la qualité du vin, il en est d'autres qui l'atténuent. M. Pasteur a démontré que les altérations des vins sont toujours dues à des êtres vivants. Tout le monde sait en effet que si l'on abandonne à elle-même une bouteille de vin débouchée, le vin se couvre d'une matière blanche qui est un ferment portant la trace de certains êtres spéciaux éminemment avides d'oxygène, brûlant les vapeurs de l'alcool à mesure qu'il s'évapore, en produisant de l'acide acétique et de l'acide

carbonique. Ces êtres vivants sont connus sous le nom de *mycoderma vini;* ils ont besoin d'air, c'est à cause de cela qu'ils vivent à la surface du liquide. Il existe un autre genre de micodermes appelés *mycoderma aceti,* qui se présentent sous la forme de globules cherchant à se joindre comme les grains d'un chapelet. Ces êtres sont la cause la plus active de l'acétification du vin. Le vin est sujet à d'autres maladies qui ne le dénaturent pas moins : ainsi il arrive quelquefois que le vin se trouble, qu'il perd sa couleur, qu'il devient fade ; on dit alors qu'il est *tourné.*

Certains vins deviennent amers au bout de quelque temps, on en attribue la cause à des végétaux d'une forme très-allongée qui se développent alors. Il existe aussi des vins filants, c'est-à-dire des vins qui deviennent visqueux ou glutineux comme de la colle. Quand on examine au microscope un globule de vin ayant cette maladie, on le voit chargé d'une série de petits corps en chapelet présentant l'aspect d'un corps filant.

En résumé, on peut dire qu'il y a deux sortes de ferments : l'un servant à faire le vin ; l'autre, au contraire, tendant à le détruire. Selon que l'un de ces ferments domine sur l'autre, le vin se défait ou se bonifie. On a cherché à tuer les êtres vivants qui concourent à la destruction du vin, par plusieurs corps désoxydants ou réducteurs. M. Pasteur a remarqué que la chaleur, dans un état convenable, pouvait contribuer à la conservation du vin. Ainsi certains vins portés à la température de 50° à 60° ne laissent plus développer les mycodermes.

Jusqu'ici, cependant, on ne peut pas encore affirmer qu'un vin qui a été chauffé sera dans un temps donné aussi bon qu'un vin qui n'a pas subi cette préparation, parce que, selon plusieurs expérimentateurs, tous les ferments contribuent dans une certaine limite à l'arome du vin. D'ailleurs le mode de conservation par la chaleur ne pourrait servir convenablement qu'aux vins qu'on doit exporter.

BIÈRE

1627. **Historique.** — La bière est une boisson alimentaire en usage dans un grand nombre de pays. En général, la bière est faite avec de l'orge et du houblon. Actuellement, cependant, dans un certain nombre de brasseries, on ajoute du sirop de fécule pour augmenter la quantité de sucre et par suite la proportion d'alcool ; mais ce corps n'est pas nécessaire à la constitution de la biere.

1528. **Fabrication de la bière.** — On commence par tremper l'orge dans de l'eau, afin de la gonfler, puis on l'étend dans un cellier dont la température varie entre 10° et 15°, afin de la faire germer, c'est-à-dire afin de faire sortir du grain un commencement de tigelle embryonnaire; ensuite on transporte l'orge dans un grenier où la température s'élève entre 60° et 110°. La germination s'arrête alors subitement. Après cette opération, on fait moudre l'orge grossièrement. Sous cette forme, l'orge prend le nom de *malt*. Le malt est ensuite introduit dans une grande cuve de bois à double fond, dont le fond supérieur est percé de petits trous. Entre ces deux fonds on fait arriver de l'eau chauffée à 75° environ. L'eau passe à travers les trous et gonfle le malt. On agite alors le mélange, ou, comme on dit, on *brasse* la matière, puis on ferme la cuve et on l'abandonne à elle-même pendant trois heures environ. La diastase qui s'est développée lors de la germination transforme l'amidon contenu dans l'orge d'abord en dextrine, puis en glucose qui se dissout. Ce qui reste au fond de la cuve est du *son*, autrement dit de la cellulose. Le liquide constitue alors le *moût*. On le soutire et on le fait bouillir avec du houblon dans une cuve hermétiquement fermée. Cette opération est nécessaire pour donner à la bière une saveur amère et ce parfum que l'on recherche dans ce genre de boisson.

En moyenne, on emploie 2 kilogrammes de houblon pour 100 litres de bière. Le houblonnage exige une température de 100° environ. Ensuite on fait couler le *moût houblonné* dans une grande cuve pour le refroidir le plus rapidement possible. Autrefois on laissait refroidir le liquide à l'air libre; aujourd'hui, dans certaines brasseries, on le fait circuler dans un long serpentin en cuivre avant de l'introduire dans la *cuve à fermentation*. Lorsque le moût de bière suffisamment refroidi est dans la cuve, on ajoute environ 2 kilogrammes de levûre de bière pour 1000 litres de liquide, afin de le faire fermenter. Aussitôt que la bière commence à fermenter, elle mousse considérablement; on recueille cette dernière et on la met dans des sacs de toile; une portion du liquide s'échappe par les pores, il reste alors un résidu qui constitue la *levûre de bière* dont on se sert dans les opérations subséquentes et dans la panification. La bière est ensuite mise en tonneaux. On a soin d'enlever l'excès de mousse qui s'y forme de nouveau, lorsque le liquide subit une nouvelle fermentation. Pour clarifier la bière, on y ajoute un peu de colle de poisson, puis on ferme les tonneaux. En Angleterre, on conserve la bière dans de grands foudres, ce qui exige des locaux considérables.

En France, depuis quelques années, on ajoute au moût de bière

des matières sucrées telles que du glucose, de la mélasse, du sucre brut, dans le but d'augmenter la quantité d'alcool, lors de la fermentation. Le glucose, qu'on introduit le plus ordinairement, étant fait avec de la fécule et de l'acide sulfurique étendu, renferme presque toujours des traces d'acide en excès. C'est à cause de cela que les bières qui en contiennent sont sèches à la bouche. Souvent même le glucose mal épuré est la cause d'une fermentation imparfaite, de sorte que la bière tourne à l'huile.

La bière fabriquée avec de l'orge germée en mars ou en avril se conserve mieux. C'est pour cela qu'on donne souvent le nom de *bière de mars* à la meilleure bière.

CIDRE, POIRÉ

1529. **Historique.** — On donne le nom de *cidre* à une boisson d'une saveur sucrée faite avec le jus des pommes, et on appelle *poiré* une boisson analogue préparée avec le jus des poires.

1530. **Fabrication du cidre.** — Pour faire du cidre on écrase les pommes tantôt à l'aide de meules, tantôt à l'aide de râpes, quelquefois avec des pilons. On ajoute ordinairement un peu d'eau aux pommes pendant l'écrasage, puis on abandonne le tout à l'air, l'espace de 12 à 24 heures. Cela fait, on soumet la pulpe à la presse. Le jus qui en découle est reçu dans une grande cuve où a lieu une première fermentation. Quand le liquide est suffisamment clair, on le soutire dans des tonneaux où la fermentation continue; de l'acide carbonique se dégage et la plus grande partie du sucre se transforme en alcool.

Lorsqu'on veut que le cidre ait une légère saveur sucrée, on s'oppose à la seconde fermentation; pour cela, lors du soutirage, on le met dans de petits tonneaux légèrement soufrés; si ensuite on l'introduit dans des bouteilles, le cidre devient mousseux.

Le poiré se fait de la même manière.

1531. **Maladies du cidre.** — Le cidre devient aigre et noircit vite à l'air, quand il a été renfermé dans de grands tonneaux et que l'on en soutire peu à peu selon les besoins. Au contact de l'air et des sporules qui s'y trouvent, il perd ses qualités. On essaye quelquefois de corriger son acidité en ajoutant de la cassonade et un peu de gomme; mais le remède n'est pas généralement efficace. Lorsque le cidre devient visqueux, on y introduit un peu d'alcool ou du poiré selon les localités, mais on ne réussit pas toujours à lui rendre une partie de ses qualités.

FERMENTATION

1532. **Historique.** — La fermentation est une opération chimique produite par des êtres organisés au sein d'une matière organique. Abstraction faite des substances minérales qui entrent dans les matières organiques, on peut dire que la plupart des substances organiques sont formées d'oxygène, d'hydrogène, de carbone et d'azote. Ces éléments sont arrangés de telle manière que dans une transformation ils peuvent se résoudre en eau, en acide carbonique en ammoniaque, en un mot, en matières gazeuses. Les substances organiques qui se transforment en gaz proviennent d'éléments gazeux, en d'autres termes, toutes les matières organiques vivent de gaz et se changent en gaz. En effet, tout ce qui a vie sur notre globe se nourrit de plantes. Or les plantes empruntent leurs éléments à l'air. C'est ce qui constitue la vie organique. La destruction des êtres organisés s'accomplit sous l'influence de matières vivantes.

Là où certaines matières organiques vivent, d'autres meurent. Cette transformation générale est l'histoire de la fermentation.

1533. **Causes de la fermentation.** — Il y a plusieurs causes de fermentation; mais pour que celle-ci ait lieu, il faut la présence de moisissures, de mycodermes, de vibrions, d'infusoires, qui transforment les matières organiques et engendrent la fermentation. Celle-ci varie avec les êtres organisés qui servent à sa formation. Par exemple, lorsqu'on abandonne de l'alcool à l'air, il absorbe de l'eau sous l'influence d'une matière végétale qui se développe, et se transforme en acide acétique.

Le végétal qui prend naissance est appelé le *mycoderme acétique,* et la fermentation qui a lieu porte le nom de *fermentation acétique.* Le même acide acétique abandonné à lui-même peut subir une nouvelle fermentation sous l'influence d'un être organisé, et se résoudre en acide carbonique et en plusieurs autres composés gazeux.

L'urine subit dans les urinoires une fermentation sous l'influence d'une plante qui se développe; il se fait alors de l'acide carbonique, de l'ammoniaque. Quand on prive l'urine de cette plante, elle peut se conserver.

Un fromage nouveau n'a pas d'odeur; mais au bout d'un certain temps il devient odorant par la présence d'un ferment animé qui produit la *fermentation butyrique.*

Les expériences de M. Pasteur sur les ferments ont fait voir

qu'à chaque fermentation correspondent des plantes, des animalcules, des vibrions, des mycodermes qui en sont la cause. Ces plantes, ces animaux peuvent vivre dans des conditions différentes. Le vibrion qui produit la fermentation butyrique vit bien dans l'acide carbonique, tandis qu'il meurt dans l'air.

On peut conserver du sang, de l'urine dans des ballons pleins d'air débarrassé des matières étrangères qui l'accompagnent. Une fermentation ne peut se produire sans humidité, ni à une température voisine de 100° ou à une température inférieure à 0°. En effet, on a trouvé des éléphants parfaitement conservés dans les régions où la température est très-élevée ; on a aussi rencontré intacts des cadavres dans les régions polaires, au milieu des glaces.

L'air recevant tous les produits gazeux qui se forment à la surface de la terre, renferme une foule de poussières qu'il est facile de remarquer quand on fait passer un rayon de lumière dans une chambre obscure. C'est dans ces poussières que se trouvent les germes des végétaux et des animaux microscopiques qui agissent dans les fermentations.

1534. **Procédé pour recueillir les poussières contenues dans l'air.** — Pour recueillir les poussières de l'air, M. Pasteur fait passer de l'air dans un tube rempli de *coton-poudre* disposé par couches successives, communiquant avec un flacon plein d'eau. Lorsqu'on fait couler l'eau, l'air, qui tend à remplir le flacon, traverse le tube et abandonne ses sporules au coton-poudre. Si l'on agite ensuite ce coton-poudre dans un flacon avec un mélange d'alcool et d'éther, le coton se dissout en formant du collodion et abandonne les germes qui se déposent. Par ce procédé on peut concentrer les sporules et les examiner au microscope. On fait usage de coton-poudre parce que le coton ordinaire renferme déjà des matières organiques que l'acide azotique détruit dans le fulmi-coton. De plus, le coton ordinaire est insoluble.

Pour démontrer que les poussières de l'air sont les germes des ferments, M. Pasteur introduit dans des ballons une dissolution de sucre et un peu de levûre de bière, puis il fait bouillir ces liquides, après avoir adapté aux ballons des tubes en platine qu'il chauffe au rouge, de manière à ne laisser passer dans les ballons que de l'air brûlé ; enfin il ferme les ballons à la lampe. Ces précautions prises, il constate que les matières contenues dans les ballons restent intactes, tandis que si on laisse entrer de l'air ordinaire, au bout de quelques jours les liqueurs se recouvrent de moisissures.

Le lait jusqu'ici fermente toujours, même dans le vide ; mais il

est probable qu'il y a là une matière organique qu'on ne détruit pas par une ébullition ordinaire.

1535. **Nature des germes qui produisent la fermentation.** — Selon M. Pasteur, les mêmes germes de fermentation n'existent pas dans toutes les localités; il est possible, en effet, de prélever des échantillons d'air dans lesquels on ne trouve pas de germes. Ainsi, à mesure qu'on s'élève sur les montagnes, on rencontre les germes des ferments en moins grande quantité. Pour le prouver, M. Pasteur fit transporter sur de hautes montagnes un certain nombre de ballons dans lesquels il avait fait bouillir un mélange d'eau et de levûre de bière, de manière à engendrer une liqueur fermentescible. Les ballons ayant été fermés au chalumeau avant le transport, on les ouvrit alors pour laisser rentrer l'air, puis on plaça les ballons dans une étuve portée à la température de 28° à 30°. Les ballons étant refermés de nouveau, on les rapporta. Sur 20 ballons ainsi remplis d'air au sommet du Jura, 15 restèrent intacts et 5 fermentèrent; tandis que sur 20 ballons remplis d'air par le même procédé au pied de la montagne, aucun ne resta intact.

Les mêmes expériences furent répétées en Suisse, sur les plus hautes montagnes. Sur 20 ballons, un seul donna naissance à une fermentation. Ces faits tendraient à démontrer que les principes fermentescibles n'existent pas ou existent en petite quantité sur les montagnes. Ce qui a donné lieu à des erreurs, c'est que les expérimentateurs n'ont pas tous employé les mêmes précautions dans la manière de remplir et de fermer les ballons. Ainsi, il faut casser la pointe des ballons avec des pinces longues et chauffées au rouge, pour éviter de réintroduire des ferments dans les ballons.

A mesure que l'on emploie des méthodes plus rigoureuses dans l'étude de l'air, on parvient à découvrir une foule de principes que l'on ignorait. C'est ainsi que dans ces derniers temps M. Gernez a pu constater en quantité presque impondérable sans doute, mais en quantité constante, la présence du sulfate de soude dans l'air.

1536. **Générations spontanées.** — La question des générations spontanées remonte à la plus haute antiquité. On s'est demandé bien souvent si la matière morte peut s'organiser d'elle-même, ou si la matière organisée vient d'un œuf, d'un spore, d'après l'axiome *omne vivum ab ovo.* La question des générations spontanées était déjà débattue du temps d'Aristote. Il y a cent ans, un savant crut être parvenu, par des expériences très-curieuses, à démontrer que tout être ici-bas tire son origine d'un être semblable à lui.

Scientifiquement, le problème ne peut pas être résolu d'une manière absolue; il sera toujours impossible d'affirmer qu'un être, quel qu'il soit, n'a pas son semblable sur le sol ou dans l'air. On peut seulement démontrer que des expériences à ce sujet sont plus ou moins exactes. Il y a quelques années, la question des générations spontanées a été reprise à l'occasion d'expériences de M. Pouchet. Des débats contradictoires ont eu lieu; mais les travaux de M. Pasteur, dont nous venons de parler, ont jeté un jour nouveau sur la question sans résoudre entièrement le problème.

ALCOOLS

1537. **Historique.** — Autrefois on donnait le nom d'*alcool* à un liquide inflammable qui se forme quand on fait fermenter une dissolution de sucre ou de matières sucrées avec de la levûre de bière, et qu'on le distille pour l'en séparer. Le mot alcool est un mot arabe comme alcali. Pendant longtemps on ne connut que l'*esprit-de-vin,* auquel on a donné successivement les noms d'*alcool vinique,* d'*alcool éthylique.* Depuis, on a découvert des corps qui jouissent des mêmes propriétés que l'alcool de vin; c'est à cause de cela qu'on a fait de l'alcool ordinaire un *type* auquel on compare tous les autres alcools.

On peut diviser les alcools, qui sont très-nombreux, en six séries, d'après leur mode de formation.

PREMIÈRE SÉRIE

Alcool méthylique.	$C^2H^4O^2$
Alcool éthylique.	$C^4H^6O^2$
Alcool propylique.	$C^6H^8O^2$
Alcool butylique.	$C^8H^{10}O^2$
Alcool amylique.	$C^{10}H^{12}O^2$
Alcool caproïque.	$C^{12}H^{14}O^2$
Alcool caprilique	$C^{16}H^{18}O^2$
Alcool éthalique.	$C^{32}H^{34}O^2$
Alcool cérylique.	$C^{54}H^{56}O^2$
Alcool mélissique	$C^{60}H^{62}O^2$

DEUXIÈME SÉRIE

Alcool allylique.	$C^6H^6O^2$

TROISIÈME SÉRIE

Alcool campholique. . . . . $C^{20}H^{18}O^2$

QUATRIÈME SÉRIE

Alcool benzylique. . . . . $C^{14}H^8O^2$

CINQUIÈME SÉRIE

Alcool cyminique. . . . . $C^{20}H^{14}O^2$

SIXIÈME SÉRIE

Alcool cholestérique. . . . . $C^5H^{44}O^2$

1538. **Formules générales des alcools.** — Tous les alcools appartenant à chacune de ces séries peuvent être représentés par les formules suivantes :

Alcools de la première série. . . . $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.
(n étant un nombre entier quelconque.)
Alcools de la deuxième série. . . . $C^{2n}H^{2n}O^2$.
Alcools de la troisième série. . . . $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.
Alcools de la quatrième série. . . $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.
Alcools de la cinquième série. . . $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.
Alcools de la sixième série. . . . . $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

1539. **Origine des dénominations des alcools.** — La plupart des noms de ces alcools ont été empruntés aux corps qui les ont fournis. Par exemple, l'alcool méthylique vient du mot *méthyl*, radical hypothétique de l'esprit de bois. L'*alcool éthylique* ou l'alcool vinique vient de mot *éthyl*, radical hypothétique d'où dérive l'éther.

L'alcool propylique a été trouvé dans l'huile du marc de raisin; l'alcool butylique, dans l'huile de betterave; l'alcool amylique, dans l'amidon; l'alcool caproïque, dans les résidus du marc de raisin; l'alcool caprilique, dans l'huile de ricin; l'alcool éthalique dans l'éthal tiré du blanc de baleine; l'alcool benzylique, dans le benjoin; l'alcool cholestérique, dans de la matière qui se trouve dans la bile.

Les autres alcools ont des origines analogues.

ALCOOL ($C^4H^6O^2$) ou $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right|O^2$

1540. **Historique.** — L'alcool ordinaire ou l'alcool de vin porte le nom d'*esprit-de-vin, hydrate d'oxyde d'éthyle*, d'*alcool éthylique*, du radical *éthyl*.

1541. **Préparation de l'alcool.** — Tous les sucres, les glucoses mis en contact avec de la levûre de bière, de manière à produire une fermentation, donnent lieu, après un certain temps, à un dégagement d'acide carbonique et à une liqueur alcoolique qui, distillée, donne de l'alcool. Par exemple, on obtient de l'alcool en distillant du vin, du cidre, de la bière ou toutes liqueurs qui ont fermenté.

Actuellement on extrait de la garance de l'alcool, avant qu'elle ait servi comme matière colorante. On délaye la garance dans l'eau avec de la levûre de bière, on la fait fermenter et on distille le liquide, qui donne un alcool ayant le goût de garance.

Quand on traite des pommes de terre râpées par de l'orge germée, on obtient, après la fermentation, un liquide qui, distillé, donne de l'alcool. Lorsqu'on fait fermenter le sucre de betterave, on produit un liquide qui, distillé, donne de l'alcool. Les débris de la canne à sucre, après avoir fermenté, donnent aussi de l'alcool. Lorsque la matière sucrée contient une huile essentielle, on la sépare tantôt par un agent auxiliaire, tantôt par la chaleur. Par exemple, l'alcool de bois distille à 66°, tandis que l'alcool ordinaire ne distille que vers 78°.

1542. **Appareils distillatoires.** — Dans les laboratoires, on distille les liqueurs fermentées dans une cornue de verre A (fig. 192) chauffée au bain-marie, et on reçoit l'alcool dans un récipient B suffisamment refroidi. Dans les arts, on distille le vin, le cidre, la bière et les liqueurs fermentées dans des appareils en étage qui donnent de l'alcool de plus en plus concentré. Ed. Adam est le premier qui a eu l'idée de chauffer un liquide avec la vapeur d'un autre liquide. Derosne a fait depuis un appareil qui est beaucoup employé dans la distillation ; mais le dernier perfectionnement apporté à l'art de la distillation est dû à M. Laugier. Dans une chaudière de cuivre on introduit le vin à distiller, puis on le chauffe. La vapeur alcoolique qui se forme

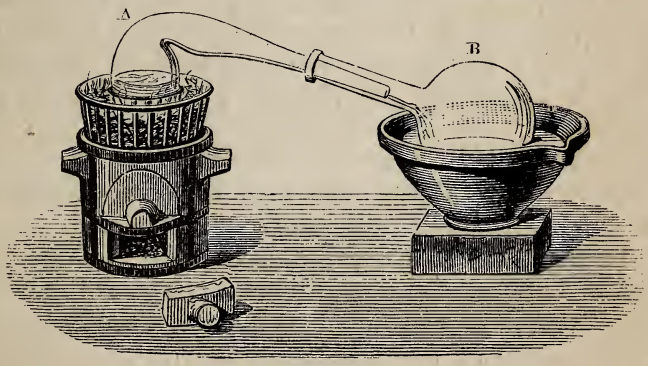

Fig. 192.

passe dans une seconde chaudière contenant du vin ; elle sert à chauffer ce vin, qui lui-même est déjà porté à une certaine température par la chaleur perdue provenant du foyer de la première chaudière. La vapeur alcoolique s'élève alors dans un rectificateur qui est un appareil en étage, où l'alcool se concentre de plus en plus, tandis que l'eau revient dans la chaudière. L'alcool en vapeur passe ensuite dans un serpentin où il se refroidit et d'où il est recueilli.

Le résidu, appelé vinasse, est brûlé pour être converti en alcali.

1543. **Rectification de l'alcool.** — De tout temps on a fait de l'alcool ; mais ce n'est que depuis la découverte d'Arnaud de Villeneuve, près de Montpellier, qu'on sait extraire convenablement l'alcool.

La purification des alcools doit être faite par des procédés différents, parce que toutes les liqueurs fermentées n'ont pas le même goût. Par exemple, l'alcool extrait des cerises ou mieux des merises que l'on recueille dans la forêt Noire pour faire du *kirsch,* a la saveur et l'odeur d'amandes amères ; l'alcool de vin contient une substance particulière qu'on désigne sous le nom d'*éther œnanthique*, qui lui donne son arome ; les eaux-de-vie de Charente, de Cognac sont reconnues assez facilement à cause de leur arome. La rectification de l'alcool en dissolution dans l'eau est fondée sur ce principe que l'eau bout à 100°, tandis que l'alcool bout à 78°. Il suffit donc de distiller plusieurs fois l'alcool pour le concentrer de plus en plus ; l'alcool distille toujours le premier.

1544. **Eau-de-vie.** — L'eau-de-vie est de l'alcool contenant plus ou moins d'eau. Dans le commerce, on distingue les eaux-de-vie d'après leur degré de concentration.

Pour apprécier le degré d'une eau-de-vie, on fait usage de deux sortes d'aréomètres, l'aréomètre Cartier, qui marque 0° dans l'eau pure et 44° dans l'alcool absolu, et l'aréomètre Gay-Lussac, ou l'alcoomètre en usage dans les octrois, qui marque 0° dans l'eau pure et 100° dans l'alcool absolu à la température de 15°. Autrefois on désignait sous le nom de *trois-six* un esprit contenant trois volumes d'alcool et trois volumes d'eau ; aujourd'hui on est convenu d'appeler *eau-de-vie* un liquide alcoolique renfermant jusqu'à 50 pour cent d'alcool ; lorsqu'il entre dans le mélange d'eau et d'alcool plus de 50 pour cent d'alcool, il porte le nom d'*esprit.*

L'eau-de-vie est colorée soit par un peu de caramel, soit simplement en vieillissant dans les tonneaux.

1545. **Alcool absolu.** — Par la distillation on ne peut pas obtenir un liquide contenant plus de 95 pour cent d'alcool pur, l'eau

qui reste ne peut être enlevée que par des moyens physiques ou chimiques. Dans les laboratoires, on obtient de l'alcool pur en remplissant d'alcool une vessie bien dégraissée à l'aide du sulfure de carbone ou de l'alcool, et en l'exposant à l'air chaud. L'eau, qui mouille la vessie, passe à travers les pores et s'évapore, tandis que l'alcool, contractant la vessie, reste à l'intérieur. Par ce procédé, on perd toujours un peu d'alcool; le mieux est de distiller de l'alcool dans une petite cornue avec de la chaux vive ou avec de la baryte caustique. On reconnaît que l'alcool est de l'alcool absolu lorsque, mis en contact avec de la baryte caustique, il ne s'altère pas; s'il contient de l'eau, il hydrate la baryte et développe de la chaleur. Quand on met de l'alcool avec du sulfate de cuivre parfaitement desséché, le liquide reste incolore, si l'alcool ne contient pas d'eau; mais il prend la teinte bleue du sulfate de cuivre hydraté lorsque l'alcool renferme de l'eau.

1546. **Propriétés de l'alcool.** — L'alcool de vin est un liquide inflammable dans lequel les bulles d'air introduites s'élèvent rapidement. Il y a des industriels qui, par suite d'habitude, peuvent reconnaître la richesse d'un alcool en examinant la rapidité avec laquelle s'échappent les bulles d'air par l'agitation. L'alcool à la température de 15° a pour densité 0,79; il bout à 78° sous la pression ordinaire; il ne se congèle pas; il est hygrométrique. Un flacon plein d'alcool débouché perd rapidement de sa force, parce qu'il absorbe la vapeur d'eau. L'alcool prévient la putréfaction en desséchant les corps avec lesquels il est en contact. Par exemple, une matière animale plongée dans de l'alcool abandonne son eau et ne se putréfie pas. En contact avec la glace, l'alcool la fond en produisant du froid. Lorsqu'on mêle de l'alcool avec de l'eau, il y a contraction, le volume diminue; le maximum de contraction a lieu lorsqu'on fait un mélange de 6 parties d'eau et de 1 partie d'alcool. L'alcool est un dissolvant des résines et des corps gras.

1547. **Propriétés chimiques de l'alcool.** — A une température élevée, l'alcool se détruit en donnant lieu à de l'eau et à un carbure d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

Au contact de l'air, sous l'influence du noir de platine, l'alcool absorde de l'oxygène et se convertit en acide acétique et en eau :

$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

1548. **Composition de l'alcool.** — L'alcool ordinaire a pour formule $C^4H^6O^2$. Autrefois, MM. Dumas et Boullay ont comparé

l'alcool à l'ammoniaque; ils ont fait voir que l'alcool peut être regardé comme de l'hydrogène bicarboné combiné avec deux équivalents d'eau :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

Dans ces derniers temps, M. Berthelot a démontré, par voie synthétique, qu'en combinant de l'hydrogène bicarboné avec de l'eau, on reproduisait de l'alcool. L'alcool peut être assimilé à un oxyde uni à de l'eau. En effet, l'alcool ordinaire peut être considéré comme formé d'eau et d'oxyde d'éthyle :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO.$$

Comme tous les oxydes, l'alcool ordinaire et même les autres alcools jouent tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide; mais le plus ordinairement, l'alcool fait fonction de base. On a nommé *éthers* les oxydes formés par les alcools, parce que, quand on traite l'alcool ordinaire par un acide, on produit, selon les températures, de l'hydrogène bicarboné C^4H^4 ou le corps C^4H^5O, nommé *éther* par les anciens chimistes. On a donné le nom d'*éthers simples* à ceux dans lesquels n'interviennent pas les acides, et d'*éthers composés* aux autres. Il existe même des éthers solides. Le nombre des éthers composés que peut former un acide avec l'alcool dépend de la basicité de l'acide : si l'acide est monobasique, il ne fait qu'un éther avec l'alcool; s'il est bibasique, tribasique, il en fait deux, trois avec l'alcool.

1549. **Usages de l'alcool.** — L'alcool ordinaire est employé dans les arts pour dissoudre les résines, certaines matières colorantes comme l'orcanette. C'est avec lui qu'on fait des vernis, qu'on conserve les pièces anatomiques. Comme combustible, l'alcool sert dans les laboratoires.

L'eau-de-vie, qui est un mélange d'eau et d'alcool, entre dans l'économie domestique comme stimulant. Selon certains médecins, l'alcool pris à petite dose agit comme aliment; selon d'autres, il fait fonction de stimulant. A haute dose, l'alcool est un poison, il coagule le sang; pour les chimistes, l'alcool constitue un aliment analogue au sucre. Des médecins ont constaté que l'alcool introduit dans l'économie animale s'élimine en faible proportion dans la sueur, on en retrouve quelquefois des traces dans l'urine. L'alcool se concentre beaucoup plus sur les parties nerveuses que sur les parties musculaires; il agit sur le cerveau.

Dans le Midi, l'alcool sert au vinage de certains vins; dans la parfumerie, dans la distillerie, on en fait une grande consommation. Dans les laboratoires, on fait usage de l'alcool non-seulement

comme dissolvant, mais encore comme agent réducteur. Ainsi, quand on verse sur du chromate de potasse de l'acide sulfurique, on met l'acide chromique en liberté; si l'on traite cet acide par l'alcool, on le réduit et on le change en oxyde de chrome qui devient vert.

ALCOOLS PARALLÈLES A L'ALCOOL VINIQUE

Parmi les alcools analogues à l'alcool du vin, il en est deux qui sont dignes d'intérêt à cause de leurs applications; ce sont l'*esprit de bois*, qu'on obtient dans la distillation du bois, et l'*alcool amylique* ou l'alcool de pomme de terre.

ESPRIT DE BOIS ($C^2H^4O^2$), ou $\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} \Big| O^2$

1550. **Historique.** — L'esprit de bois a été appelé *alcool méthylique* à cause de la ressemblance de ses propriétés avec celles de l'alcool de vin. Son nom d'*alcool méthylique* vient de μεθυ, vin, et ὑλη, bois. On a fait plusieurs hypothèses sur l'esprit de bois; on l'a considéré comme un *bihydrate de méthylène*, en nommant *méthylène* un carbure d'hydrogène C^2H^2 qui serait le radical; dans cette hypothèse, la formule de l'esprit de bois serait C^2H^2,H^2O^2. D'autres chimistes ont regardé l'esprit de bois comme un hydrate d'*oxyde de méthyl*, en donnant le nom de *méthyl* à un radical hypothétique qui aurait pour formule C^2H^3. Dans cette hypothèse, l'alcool méthylique serait représenté par la formule C^2H^3O,HO. Ces deux hypothèses ont servi de base à la nomenclature de tous les composés de l'esprit de bois.

1551. **Préparation de l'esprit de bois.** — Lorsqu'on distille du bois, on obtient deux liquides, l'un goudronneux, l'autre plus fluide, contenant de l'eau, de l'acide acétique, de l'esprit de bois et de l'acétone. On sépare la partie aqueuse et on la distille au bain-marie, on obtient ainsi un liquide ne contenant principalement que de l'esprit de bois, de l'eau et des composés fluides; on mêle alors ce produit avec de la chaux, qui s'empare de l'eau, de l'acide et des matières goudronneuses, on décante la partie liquide, on la filtre et on la distille. Le premier dixième qui passe à la distillation renferme presque tout l'esprit de bois; on le distille de nouveau plusieurs fois avec de la chaux afin de décomposer l'éther méthylacétique qui a pu se produire.

L'esprit de bois ainsi préparé contient toujours de l'acétone.

Pour l'en séparer, on mêle l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium qui se combine avec lui et résiste à la température à laquelle distille l'acétone. On chauffe le mélange, l'acétone distille à 56°. Le résidu, qui est un mélange d'esprit de bois et de chlorure de calcium, est ensuite étendu d'eau, la combinaison se détruit, on le distille et on obtient l'esprit de bois qu'on rectifie en le distillant avec de la chaux.

1552. **Propriétés de l'esprit de bois.** — L'esprit de bois est un liquide incolore, d'une odeur alcoolique rappelant celle de l'éther acétique; il a pour densité 0,79 et bout à 66° environ. Ce liquide brûle comme l'alcool ordinaire; comme lui il dissout les corps gras et les résines. La densité de sa vapeur est 1,041, et son équivalent est représenté par 4 volumes comme celui de l'alcool ordinaire.

1553. **Usages de l'esprit de bois.** — L'esprit de bois est employé, particulièrement en Angleterre, comme combustible, à la place de l'alcool, sous le nom de *naphte.* Il a l'inconvénient de détoner lorsqu'il est mêlé avec de l'oxygène : aussi, lorsqu'on fait usage de cet alcool dans des lampes, si l'on n'a pas soin de les remplir totalement, souvent on a des détonations et par suite des accidents. L'esprit de bois sert à dissoudre les résines qui entrent dans la composition des vernis, on en fait aussi une certaine consommation en teinture pour dissoudre quelques matières colorantes. Son emploi vient de ce qu'il coûte moins cher que l'alcool ordinaire.

ALCOOL AMYLIQUE ($C^{10}H^{12}O^2$), ou $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right|O^2$

1554. **Historique.** — L'alcool amylique, qu'on a désigné longtemps sous le nom d'*huile de pomme de terre,* se trouve dans l'eau-de-vie de marc ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule. On peut le regarder comme formé d'un carbure d'hydrogène nommé *amylène,* $C^{10}H^{10}$, et de deux équivalents d'eau ; en effet, on a :

$$C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{10},H^2O^2.$$

On peut le considérer aussi comme composé d'un radical hypothétique appelé *amyle* $C^{10}H^{11}$, combiné avec de l'oxygène et de l'eau. Dans la première hypothèse, l'alcool amylique serait un *bihydrate d'hydrogène* $C^{10}H^{10},H^2O^2$.

Dans la seconde, il serait un *hydrate d'oxyde d'amyle* $C^{10}H^{11}O,HO$.

Ces idées théoriques ont donné lieu à la découverte d'une série

de composés analogues à ceux que produit l'alcool ordinaire. C'est à cause de cela que l'huile de pomme de terre est regardée comme un véritable alcool.

1555. **Préparation de l'alcool amylique.** — On prépare cet alcool en distillant les eaux-de-vie de pomme de terre, de betterave, de marc de raisin, et en recueillant à part les dernières portions, dès qu'elles passent laiteuses. Par le repos on voit à la surface du liquide une espèce d'huile qui est l'huile de pomme de terre. On la décante, et on la distille avec de la chaux jusqu'à ce que le liquide ait pour point d'ébullition 132° environ.

1556. **Propriétés de l'alcool amylique.** — L'alcool amylique est un liquide huileux, incolore, d'une odeur nauséabonde et caractéristique. Sa saveur est âcre et brûlante. A 15°, l'alcool amylique a pour densité 0,818, celle de sa vapeur est 3,15. Son équivalent chimique répond à quatre volumes. L'alcool amylique tache le papier comme les essences; mais la tache disparaît par l'évaporation. Peu soluble dans l'eau, il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cet alcool ne s'enflamme pas au contact d'un corps embrasé, il faut une température de 50° à 60° pour qu'il prenne feu.

1557. **Usages de l'alcool amylique.** — L'alcool amylique n'a pas d'usage, on le brûle comme combustible. C'est lui qui communique un mauvais goût aux eaux-de-vie de fécule et de betterave. On s'est servi d'un de ses composés, appelé *iodure d'amyle*, pour faire le bleu de quinoléine et le violet de rosaniline.

ACTION DES ACIDES SUR LES ALCOOLS

1558. **Historique.** — Lorsqu'un alcool est uni à un acide, il se forme une combinaison. Longtemps on avait cru que les acides étaient détruits, parce que dans ces combinaisons ils sont masqués; mais des expériences directes faites sur ces composés permettent de dire qu'on peut régénérer les acides et les alcools.

1559. **Action de l'acide sulfurique sur les alcools.** — Tout alcool traité par l'acide sulfurique concentré peut perdre un ou deux équivalents d'eau, il donne ainsi naissance à des composés qui ont reçu, comme nous l'avons dit, le nom d'*éthers;* mais l'acide sulfurique ne se borne pas toujours à éliminer de l'eau; il engendre des acides qu'on a désignés sous le nom d'*acide vinique,* parce qu'on a d'abord expérimenté sur l'alcool de vin.

On a appelé *acide sulfovinique* l'acide formé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool de vin à une température peu élevée. Les autres alcools produisant également des acides avec l'acide sul-

furique, on a substitué au mot *vinique* le nom de la série alcoolique. Par exemple, avec l'alcool méthylique on a fait l'*acide sulfométhylique;* avec l'alcool amylique, on a obtenu l'*acide sulfoamylique.*

Ces acides peuvent se combiner avec les bases et former des sels : ainsi il existe des sulfovinates, des sulfométhylates.

ACIDE SULFOVINIQUE ($C^4H^5O,2SO^3,HO$)

1560. **Préparation.** — Pour obtenir l'acide sulfovinique, on chauffe un mélange d'alcool et d'acide sulfurique jusqu'à 130° environ; on obtient ainsi un mélange d'acide sulfovinique, d'acide sulfurique libre, d'alcool non altéré et d'éther. Pour séparer l'acide sulfovinique, on ajoute une dissolution de chaux ou de baryte, puis on introduit de l'eau et du carbonate de chaux jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de réaction. On a ainsi un mélange de sulfate de chaux insoluble ou peu soluble et de sulfovinate soluble, on filtre la liqueur et on l'évapore à une basse température à cause de l'instabilité du sulfovinate de chaux ou de baryte.

Ces sels cristallisent et présentent un aspect onctueux. En traitant ces sulfovinates par de l'acide sulfurique ou oxalique, on reproduit des sulfates ou des oxalates insolubles; il suffit de filtrer la liqueur pour avoir l'acide sulfovinique.

1561. **Propriétés de l'acide sulfovinique.** — L'acide sulfovinique est très-peu stable; il se décompose par la chaleur en éther sulfurique et en acide sulfurique qui se recombine avec les bases.

1562. **Usages de l'acide sulfovinique.** — L'acide sulfovinique n'a pas d'usage par lui-même; mais il se forme ordinairement dans la préparation des éthers avant l'éthérification. Pour certaines réactions, il est utile de remarquer que les sulfovinates sont solubles, tandis qu'en général les sulfates ne le sont pas. Par exemple, lorsqu'on mêle doucement de l'alcool avec de l'acide sulfurique, si on laisse les deux liquides réagir l'un sur l'autre pendant 12 à 15 heures, et si l'on ajoute alors du sulfate de plomb, de chaux ou de baryte qui sont insolubles, on obtient toujours des sulfovinates solubles qui peuvent être séparés.

On pourrait remplacer l'acide sulfurique par l'acide oxalique, l'acide carbonique, on aurait des acides *oxaloviniques*, *carboviniques.* Ces réactions sont quelquefois utiles pour séparer certains sels;

ÉTHERS

On nommait autrefois *éther* un liquide volatil qu'on obtenait en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool de vin ; depuis, on a produit des corps analogues en faisant réagir un acide quelconque non-seulement sur l'alcool de vin, mais même sur presque tous les alcools.

ÉTHER ORDINAIRE (C^4H^5O), ou $C^8H^{10}O^2$, ou $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right|O^2$

1563. **Historique.** — L'éther ordinaire, auquel on a donné successivement les noms d'*éther sulfurique,* d'*éther vinique,* d'*éther hydrique,* d'*oxyde d'éthyle,* a été découvert vers le milieu du seizième siècle. Il se produit toutes les fois qu'on fait réagir sur l'alcool les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, fluoborique, les chlorures à réaction acide. Mais l'acide qui convient le mieux est l'acide sulfurique.

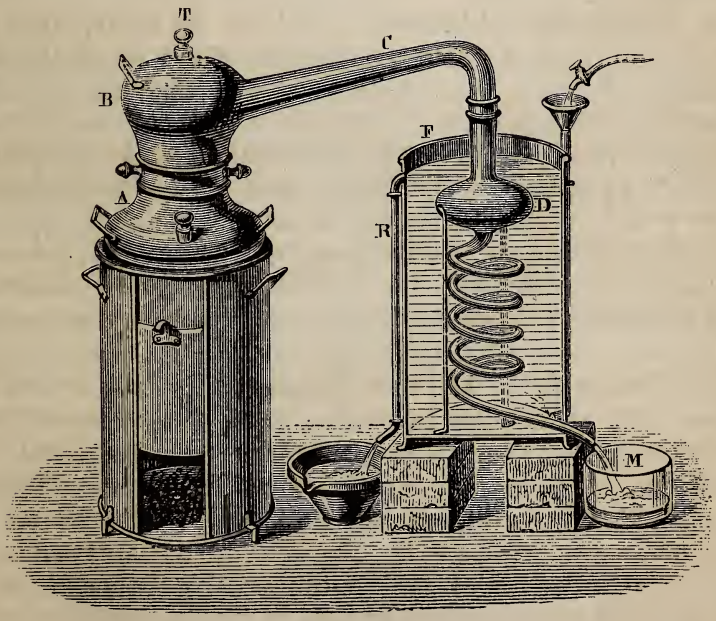

Fig 193.

1564. **Préparation de l'éther.** — Dans les arts, on commence par mélanger de l'alcool concentré avec de l'acide sulfurique dans une terrine. Après le refroidissement, on introduit le mélange dans une grande cornue BC (fig. 193) que l'on chauffe dans

un bain de sable ou à la vapeur ; on adapte à la cornue une allonge C que l'on refroidit pendant la distillation. On met cette allonge en communication avec un serpentin DM qui conduit l'éther condensé dans un flacon récepteur M. Pour rendre l'opération continue, on fait tomber goutte à goutte de l'alcool, à l'aide d'un tube, dans la cornue, afin de remplacer celui qui se change en éther.

On réussit bien dans cette préparation en mêlant 1 d'acide sulfurique avec 6 à 8 d'alcool ; le mélange fait dans ces proportions produit très-peu d'acide sulfovinique pendant la réaction. La température du liquide doit toujours être maintenue entre 140° et 150° durant toute l'expérience.

1565. **Purification de l'éther.** — L'éther qui distille n'est pas pur, il contient de l'eau, un peu d'acide sulfovinique, quelquefois un peu d'alcool et tous les produits secondaires qui peuvent se former pendant la distillation. Pour le purifier, on met l'éther en contact pendant 24 heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, on agite le mélange, l'éther surnage, on le sépare et on le distille sur de la chaux vive ou sur du chlorure de calcium.

1566. **Propriétés de l'éther.** — L'éther est un liquide volatil, incolore, d'une odeur forte et agréable, d'une saveur brûlante. Sa densité à 0° est 0,736 ; il bout à 35° environ, sous la pression ordinaire.

La densité de la vapeur d'éther est égale à 2,56. Cette vapeur, à cause de sa pesanteur spécifique, rend l'éther très-dangereux. Comme il est très-inflammable, si on laisse un flacon d'éther débouché, une bougie, un fourneau allumé, même à une distance assez considérable, peuvent l'enflammer et produire de graves accidents. L'éther brûle avec une flamme plus éclairante que l'alcool ; il est plus léger que l'eau, c'est pourquoi il lui surnage. C'est à peine si l'eau dissout un dixième de son poids d'éther ; mais ce dernier est très-soluble dans l'alcool. Quand on met un peu d'éther dans un flacon plein d'oxygène, si on enflamme le mélange, une détonation a lieu. L'éther est un dissolvant de l'iode, du brome, des essences, des corps gras, du caoutchouc, des résines, du phosphore. Certains chlorures, comme le chlorure d'or, sont solubles dans l'éther. Respiré à faible dose, l'éther produit une sorte d'ivresse pendant laquelle toute sensibilité disparaît. Par exemple, lorsqu'on fait respirer de l'éther à un lapin ou à un animal, on le rend pendant un certain temps tellement insensible qu'on peut lui couper les membres. Cette propriété est dangereuse dans son application, elle peut être cause de la mort. L'éther abandonné au contact

de l'oxygène se change en acide acétique et en aldéhyde. Par exemple, lorsque dans un verre contenant un peu d'éther on suspend un fil de platine contourné en spirale, après l'avoir porté au rouge, le fil de platine reste incandescent, il forme de l'acide acétique et de l'aldéhyde. Cette expérience est connue sous le nom de *lampe sans flamme.*

1567. **Composition de l'éther.** — On ne sait pas encore expliquer la transformation de l'alcool en éther, sous l'influence de l'acide sulfurique. Autrefois on croyait que l'acide sulfurique agissait simplement sur l'alcool en lui enlevant un équivalent d'eau ; mais on a constaté depuis que la présence d'une grande quantité d'eau n'était pas un obstacle à la formation de l'éther. Aujourd'hui on regarde l'éther comme formé d'un radical hypothétique C^4H^5 appelé *éthyle,* lequel, uni à l'oxygène, forme l'oxyde d'éthyle ou l'éther C^4H^5O. Quelques chimistes considèrent l'éther comme de l'eau dans laquelle l'hydrogène est remplacé par le radical C^4H^5. Il y a des chimistes qui doublent la formule de l'éther, représentant l'oxyde d'éthyle de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right| O^2$$

1568. **Usages de l'éther.** — L'éther est employé comme dissolvant des corps gras, du coton-poudre et de certaines matières colorantes. Il sert à la préparation de quelques bases organiques, à la dissolution de certains vernis, des essences aromatiques, de la cire. En médecine, on en fait usage en petite quantité pour produire du froid dans le traitement des céphalalgies, on l'utilise aussi comme moyen anesthésique et comme effet soporifiant. Une goutte ou deux d'éther dans un verre d'eau fait l'office d'un calmant. A cause de son point d'ébullition, on avait essayé l'éther comme force motrice, on avait voulu aussi utiliser sa chaleur latente pour produire du froid ; mais on a renoncé à ces applications. Dans l'analyse chimique, on s'en sert comme réactif pour absorber le brome et comme dissolvant.

ÉTHERS COMPOSÉS

1569. **Méthodes de préparation.** — Les méthodes qui servent à la préparation des éthers composés varient selon la nature des corps. Tantôt on fait réagir l'acide libre sur l'alcool ; tantôt on traite l'alcool par l'acide en présence d'un acide auxiliaire à chaud ; quelquefois on combine l'acide avec l'alcool à la faveur

d'un acide anhydre à froid; enfin, dans certains cas, on calcine le mélange de deux sels dont l'un est formé par un *acide vinique;* mais jamais on ne fait intervenir les alcalis dans la formation des éthers, parce qu'ils les détruisent.

ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES

ÉTHER ACÉTIQUE OU ACÉTATE D'ÉTHYLE

$(C^4H^5O,C^4H^3O^3)$, ou $\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix} \Big| O^2$

1570. **Préparation.** — On chauffe un mélange d'alcool, d'acide acétique et d'acide sulfurique dans une cornue (figure 194). De l'éther mêlé d'alcool distille. On lave ensuite le produit dans de l'eau, l'alcool se dissout et l'éther surnage; on distille de nouveau ce dernier sur du chlorure de calcium anhydre pour le purifier.

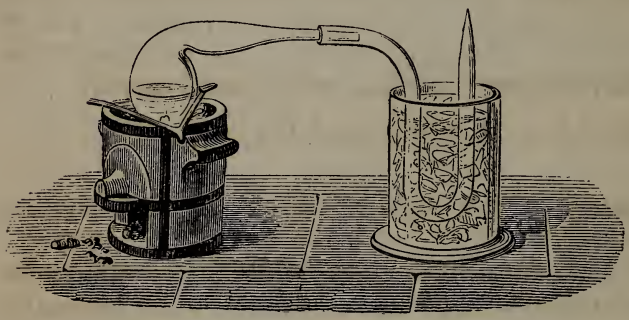

Fig. 194.

1571. **Propriétés de l'éther acétique.** — L'éther acétique jouit des mêmes propriétés que l'éther ordinaire; c'est un liquide d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois; il bout à 74°. Sa densité est 0,907 à 0°.

1572. **Usages de l'éther acétique.** — L'éther acétique peut servir aux mêmes usages que l'éther ordinaire. Il a été découvert en 1759, par le comte de Lauraguais.

ÉTHER OXALIQUE OU OXALATE D'ÉTHYLE

(C^4H^5O,C^2O^3)

1573. **Préparation.** — On distille un mélange d'alcool, d'acide oxalique et d'acide sulfurique, on obtient un liquide oléagineux

qui, rectifié, bout à 184°. L'éther oxalique a une odeur agréable et aromatique; il ne précipite pas les sels de chaux. Cet éther jusqu'ici est sans usage.

ÉTHER NITRIQUE (C^4H^5O,AzO^5)

1574. **Préparation.** — L'éther nitrique était autrefois difficile à préparer. En effet, quand on verse de l'acide azotique concentré sur de l'alcool concentré, il se produit des détonations; mais si l'on refroidit l'alcool on y ajoutant de la glace et si on verse dessus goutte à goutte de l'acide azotique en excès, on obtient par la distillation de l'éther nitrique. Il suffit de verser la liqueur dans de l'eau pour séparer l'éther, qui, plus lourd, va au fond. Cet éther n'a pas d'usage.

ÉTHERS BENZOIQUE, BUTYRIQUE, AMYLIQUE, GLYCÉRIQUE

1575. **Préparation.** — Ces éthers se préparent tous avec le concours d'un acide auxiliaire.

1° *Ether benzoïque.* L'éther benzoïque se fait en distillant un mélange d'alcool, d'acide benzoïque et d'acide sulfurique. Il a une odeur agréable rappelant celle des poires.

2° *Ether butyrique.* L'éther butyrique s'obtient en distillant un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique. Cet éther a l'odeur d'ananas; on a fait autrefois des bonbons en les parfumant avec lui; mais si on le laisse se décomposer, il a une odeur désagréable.

3° *Ether acétique.* L'éther acétique de la série amylique s'obtient en distillant l'alcool amylique avec de l'acide acétique; il a le goût de poire; c'est à cause de cela qu'on en met quelquefois un peu dans les compotes de pomme pour leur donner la saveur des poires.

4° *Ether glycérique.* L'éther glycérique, obtenu en traitant l'alcool par la glycérine, a l'odeur de coin; on en met un peu dans les compotes de poire ou de pomme que l'on veut parfumer.

ÉTHERS FORMÉS PAR LES HYDRACIDES

IODURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER IODHYDRIQUE (C^4H^5Io)

1576. **Préparation.** — On le prépare en saturant l'alcool d'iode, en y ajoutant peu à peu des petits morceaux de phosphore en excès, et en distillant le mélange dans une cornue de grande dimension, pour éviter tout accident.

1577. **Usages de l'éther iodhydrique.** — Ce liquide a servi dans ces dernières années pour préparer le *violet Hofmann.* Lorsqu'on chauffe du rouge d'aniline ou de la rosaniline avec cet éther, on obtient un violet qui a été essayé avec succès en teinture.

IODURE D'AMYLE OU ÉTHER AMYLIQUE IODURÉ

1578. **Préparation.** — Pour le préparer, il suffit de remplacer l'alcool ordinaire par l'alcool amylique; on obtient un éther de la série amylique.

1579. **Usages.** — On a fait avec lui le *bleu de quinoléine* et le *violet de rosaniline.*

CHLORURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CHLORHYDRIQUE (C^4H^5Cl)

1580. **Préparation.** — On l'obtient en distillant un mélange d'alcool et de chlorure d'étain, d'antimoine ou de platine, ou en traitant directement l'alcool par l'acide chlorhydrique. Cet éther bout à 11°; il ne précipite pas l'azotate d'argent.

1581. **Conservation des éthers.** — Pour que les éthers se conservent, il faut qu'ils ne contiennent plus d'acide libre et qu'ils soient bien secs. Généralement on distille les éthers sur du chlorure de calcium pour enlever l'eau et sur de l'oxyde de plomb pour retenir les acides. Ordinairement on met dans les flacons qui servent à conserver les éthers un peu de chlorure de calcium pour empêcher leur décomposition par l'eau. Les bouchons de

liége sont préférables aux bouchons à l'émeri, lorsqu'il s'agit de boucher des flacons d'éther. En général, ce sont les alcalis qui provoquent avec l'eau la décomposition des éthers.

1582. **Usages généraux des éthers.** — Les éthers se présentent tantôt à l'état de gaz, tantôt à l'état liquide, quelquefois à l'état solide. Sous ces trois formes ils ont des usages particuliers. Par exemple, la cause de l'odeur du vin est l'*éther œnanthique*. Probablement que c'est un acide gras éthérifié qui produit le bouquet du vin; on ne connaît pas encore celui de l'eau-de-vie. Le temps est nécessaire pour bonifier le vin, les eaux-de-vie, parce que leurs éthers se développent peu à peu. On a essayé les éthers formés par les acides gras pour le graissage des machines. Les éthers à l'état liquide servent plus particulièrement pour dissoudre les essences, les gommes et les résines. Actuellement on emploie l'éther formique à la fabrication des essences de rhum, d'arack, de vin, etc.

Le nombre des éthers est illimité, on peut en faire toutes les fois que l'on met un alcool en contact avec un acide; mais on ne connaît pas encore toutes leurs applications.

ACTION DU CHLORE SUR LES ÉTHERS

Lorsqu'on traite un éther par du chlore, de l'hydrogène est remplacé par ce corps, plus ou moins, selon la proportion que l'on fait agir. Par exemple, si l'on met de l'éther ordinaire C^4H^5O en contact avec 1, 2, 3, 4, 5 équivalents de chlore, on donne naissance aux composés suivants :

$$C^4H^4ClO, C^4H^3Cl^2O, \ldots\ldots C^4Cl^5O.$$

Ce dernier corps est l'éther perchloré. La préparation de tous ces composés présente quelques difficultés; il faut le contact de la lumière solaire, et le chlore doit être dans un état parfaitement sec. L'iode, le brome produiraient des éthers comme le chlore.

On peut traiter l'éther méthylique ou l'éther de l'esprit de bois par le chlore comme on traite l'éther ordinaire. Le plus remarquable des composés qui se forment est l'*éther méthyl chlorhydrique bichloré*, appelé *chloroforme*.

CHLOROFORME (C^2HCl^3)

1583. **Historique.** — Le nom de *chloroforme* a été donné à

l'*éther méthyl chlorhydrique bichloré*, parce qu'en contact avec une dissolution alcoolique de potasse, il engendre du formiate de potasse et du chlorure de potassium. Cet éther se produit dans une foule de réactions. Par exemple, quand on traite de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'acétone par de l'hypochlorite de chaux, on obtient du chloroforme.

1584. **Préparation du chloroforme.** — Dans l'industrie, on chauffe dans un alambic une certaine quantité d'eau jusqu'à 40° environ, on y ajoute de la chaux vive et de l'hypochlorite de chaux successivement. Lorsque le mélange est effectué, on introduit de l'alcool que l'on porte à l'ébullition. Dès que la distillation commence, on ralentit le feu et on abandonne l'opération à elle-même. Au bout d'un certain temps, on trouve dans le récipient deux liquides de densité différente; le chloroforme, qui est le plus lourd, va au fond du vase ; on le sépare et on le distille de nouveau sur du chlorure de calcium.

Ordinairement, pour 35 à 40 litres d'eau on met 5 kil. de chaux vive, 10 kilog. d'hypochlorite de chaux et 1 kilog. 5 d'alcool concentré.

1585. **Propriétés du chloroforme.** — Le chloroforme est un liqueur d'une odeur éthérée; il bout à 60° environ, brûle avec une flamme bleue. Sa densité est 1,599, la densité de sa vapeur est 5,30. Son équivalent est représenté par 4 volumes de vapeur. Le chloroforme est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Ce qui le caractérise, c'est qu'en contact avec les alcalis, il se transforme en formiate et en chlorure. Il dissout l'iode, le brome.

1586. **Usages du chloroforme.** — Le chloroforme a été employé jusqu'ici comme moyen anesthésique de préférence à l'éther; cependant il présente encore des dangers lorsqu'on le respire en trop grande quantité. Dans l'industrie, on en fait usage comme dissolvant, surtout pour certaines matières colorantes. Dans les laboratoires, on s'en sert pour séparer le brome de l'éther. Ainsi, qu'on ajoute de l'eau à ce mélange, si ensuite on introduit du chloroforme, ce dernier, étant plus dense que l'eau, va à la partie inférieure, entraînant avec lui le brome et se colorant en jaune; il suffit d'agiter la liqueur pour que la réaction se fasse convenablement.

ALDÉHYDES

1587. **Historique.** — Un aldéhyde est un alcool auquel on a enlevé une certaine quantité d'hydrogène par une oxydation con-

venable. On connaît aujourd'hui un certain nombre d'aldéhydes parmi lesquels les plus remarquables sont :

L'aldéhyde éthylique	$C^4H^4O^2$
L'aldéhyde propionique	$C^6H^6O^2$
L'aldéhyde butyrique	$C^8H^8O^2$
L'aldéhyde valérique	$C^{10}H^{10}O^2$
L'aldéhyde caproïque	$C^{12}H^{12}O^2$
L'aldéhyde palmitique	$C^{32}H^{32}O^2$

Il existe des aldéhydes naturels comme le camphre, l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle. Il y a aussi des aldéhydes artificiels, comme l'aldéhyde méthylique l'aldéhyde glycérique.

En général, on obtient les aldéhydes en oxydant avec précaution les alcools, ou en désoxydant partiellement l'acide correspondant par un formiate. Par exemple, en distillant un benzoate avec un formiate, on produit l'aldéhyde benzoïque.

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE ($C^4H^4O^2$)

1588. **Préparation.** — On obtient économiquement l'aldéhyde

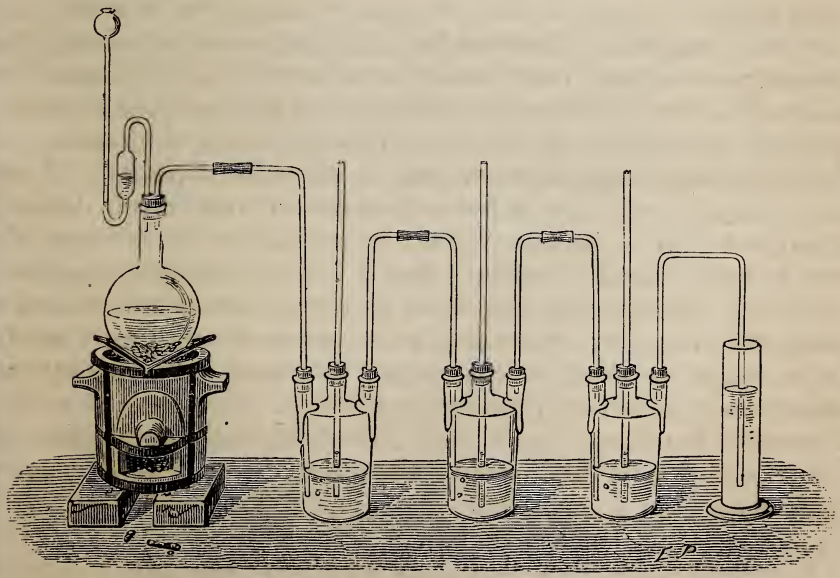

Fig. 195

en mêlant de l'alcool avec un peu de bichromate de potasse dans un ballon et en versant dessus peu à peu de l'acide sulfurique. Le mélange effectué, on le distille (fig. 195) en le faisant passer dans

deux ou plusieurs flacons; l'aldéhyde, plus volatil, passe dans le deuxième et troisième flacon, dans lesquel on a mis de l'éther saturé d'ammoniaque. L'aldéhyde étant insoluble dans cet éther, se précipite à l'état d'aldéhydate d'ammoniaque que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Pour le rectifier, on distille sur du chlorure de calcium.

1589. **Propriétés de l'aldéhyde.** — L'aldéhyde est un liquide qui bout à 21°; il est odorant et provoque le larmoiement. Sa densité à 17° est 0,79. Soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, il brûle avec une flamme blanche. C'est un dissolvant analogue à l'éther. L'aldéhyde absorbe facilement l'oxygène de l'air, surtout en présence de l'eau, et se transforme en acide acétique. Chauffé avec une dissolution alcaline, il brunit et forme une matière résineuse connue sous le nom de *résine d'aldéhyde.*

L'aldéhyde agit comme agent réducteur; il a aussi une tendance à faire fonction d'acide, comme dans l'aldéhydate d'ammoniaque. Pour montrer son action réductrice, il suffit de verser dans un ballon de verre une dissolution d'azotate d'argent et d'y ajouter de l'ammoniaque et de l'aldéhyde; par une faible chaleur, le sel d'argent est réduit et l'argent métallique vient tapisser l'intérieur du ballon. L'aldéhyde benzoïque réagit mieux, c'est sur cette propriété qu'est fondée l'argenture des globes de verre.

1590. **Usages de l'aldéhyde.** — L'aldéhyde est employé pour argenter les miroirs, les réflecteurs de verre. Pour cela, dans une dissolution d'un sel d'argent on verse de la potasse ou de la soude, qui précipite l'oxyde d'argent; on filtre la liqueur et on dissout le précipité dans l'ammoniaque, puis on y ajoute un dixième de son poids de sucre de lait ou lactose; enfin on introduit la liqueur dans le ballon à argenter, après avoir lavé ce dernier avec de l'acide azotique. La réaction a lieu à froid; au bout d'une heure ou deux, l'argenture est faite. C'est de cette manière qu'on argente les globes réflecteurs dont on fait l'ornement des jardins. L'inconvénient du procédé tient à ce qu'aux moindres variations atmosphériques, l'argenture peut être modifiée.

Pendant longtemps, pour hâter la réduction du sel d'argent, on introduisit dans la liqueur de l'essence de cannelle ou de cassia; mais depuis, on a remplacé ces essences par l'acide tartrique, l'acide lactique, le sucre de lait.

L'aldéhyde est aujourd'hui consommé sur une grande échelle pour la fabrication du vert d'aniline.

1591. **Préparation du vert d'aniline.** — Dans 5 kilog. 500 d'acide sulfurique on fait dissoudre au bain-marie 1 kilog. de *sulfate de rosaniline* (fuchsine traitée par l'acide sulfurique), on

verse la solution dans une grande quantité d'eau froide et on y ajoute 4 kilog. environ d'aldéhyde. La liqueur, abandonnée à elle-même, passe du rouge au violet; on chauffe légèrement le mélange pour hâter la transformation. Lorsque le liquide est froid, on y verse 1 kilog. 500 à 2 kilog. d'hyposulfite de soude en dissolution concentrée, et on chauffe le tout une heure environ sans faire bouillir la liqueur. Il se sépare alors une matière bleue insoluble, et le vert reste en dissolution.

Il faut une demi-journée pour faire cette couleur. C'est une idée absurbe qui a conduit à la découverte du vert d'aniline. On était parti de cette hypothèse fausse que la fuchsine est un oxyde, et on cherchait à la réduire par l'hyposulfite de soude.

CHLORAL ($C^4HCl^3O^2$)

1592. **Historique.** — Le chloral est un exemple d'aldéhyde par substitution; c'est un aldéhyde trichloré, obtenu en remplaçant dans l'aldéhyde ordinaire trois équivalents d'hydrogène par trois équivalents de chlore. Le nom de cet aldéhyde est formé du mot *chlore* et du mot *alcool.*

Quand on fait passer du chlore sur de l'alcool absolu, on produit de l'acide chlorhydrique en abondance; mais si on continue à faire agir le chlore, on engendre un composé solide qui est l'*aldéhyde trichloré* ou le chloral. Ce corps est odorant et volatil.

1593. **Aldéhydes considérés comme type.** — Plusieurs chimistes regardent les aldéhydes comme un *type* provenant des alcools. D'autres considèrent les aldéhydes comme des *hydrures,* en partant de ce fait que quand on met du potassium en contact avec un aldéhyde, on obtient un composé représenté par la formule $C^4H^3O^2K$, qui ne diffère de l'aldéhyde que par un équivalent d'hydrogène qui est remplacé par un équivalent de potassium; c'est de là que sont venues les dénominations d'*hydrure éthylique,* d'*hydrule acétilique,* etc.

ACÉTONES

1594. **Historique.** — Lorsqu'on distille de l'acétate de chaux, il reste dans l'appareil du carbonate de chaux, et on obtient comme produit de la distillation un liquide volatil qui a reçu le nom d'*acétone.* Dans le principe, on appelait ce liquide *éther pyro-*

acétique, esprit pyroacétique, parce qu'on l'avait obtenu en distillant du verdet (acétate neutre de cuivre) :

$$2(CuO,C^4H^3O^3)=2(CuO,CO^2)+C^6H^6O^2.$$

Lorsqu'on fait passer de l'acide acétique en vapeur dans un tube chauffé au rouge, on obtient encore de l'acétone. Comme les acides valérique, propionique, butyrique, etc., placés dans les mêmes conditions, donnent des liquides analogues, on a pris la terminaison *one* pour représenter ces liquides ; de là les noms d'*acétone proprement dit*, de *propione*, de *butyrone*, de *valérone*.

1595. **Composition des acétones.** — Pendant longtemps on a regardé les acétones comme des alcools. Actuellement, beaucoup de chimistes les considèrent comme les éthers des aldéhydes. Pour le prouver, ils remarquent que lorsqu'on combine, par exemple, de l'alcool méthylique (esprit de bois) avec un aldéhyde, si l'on élimine deux équivalents d'eau, on reproduit un acétone :

$$C^4H^4O^2+C^2H^4O^2-H^2O^2=C^6H^6O^2.$$

Cette opinion ne repose jusqu'ici sur aucune expérience démonstrative. M. Berthelot s'est demandé si l'acétone $C^6H^6O^2$ ne serait pas de l'acide acétique concentré combiné avec de l'hydrogène protocarboné. En effet, quand on ajoute à la formule de l'acide acétique de l'hydrogène protocarboné, si on retranche ensuite deux équivalents d'eau, on reproduit la formule de l'acétone :

$$C^4H^4O^4+C^2H^4=H^2O^2=C^6H^6O^2.$$

Ces théories sont des hypothèses. La constitution des acétones est encore imparfaitement connue.

ACÉTONE ($C^6H^6O^2$), ou $\left.\begin{matrix}C^4H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right|O^2$

1596. **Préparation.** — On prépare l'acétone en distillant à sec, dans une cornue (fig. 196), un acétate ou de l'acide acétique avec de la chaux ; il se fait du carbonate de chaux et de l'acétone qui distille ; on recueille le liquide dans un récipient C, puis on l'agite avec du chlorure de calcium et on le distille de nouveau au bain-marie :

$$2(CaO,C^4H^3O^3)=2(CaO,CO^2)+C^6H^6O^2.$$

1597. **Propriétés de l'acétone.** — L'acétone est un liquide d'une odeur pénétrante, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est 0,79, son point d'ébullition 56° ; la densité de sa

vapeur, 2,022. On représente son équivalent par 4 volumes. L'acétone brûle avec une flamme brillante; c'est un dissolvant des matières résineuses et de certaines matières colorantes, comme les aldéhydes; il se combine avec les bisulfites alcalins et forme avec eux des précipités.

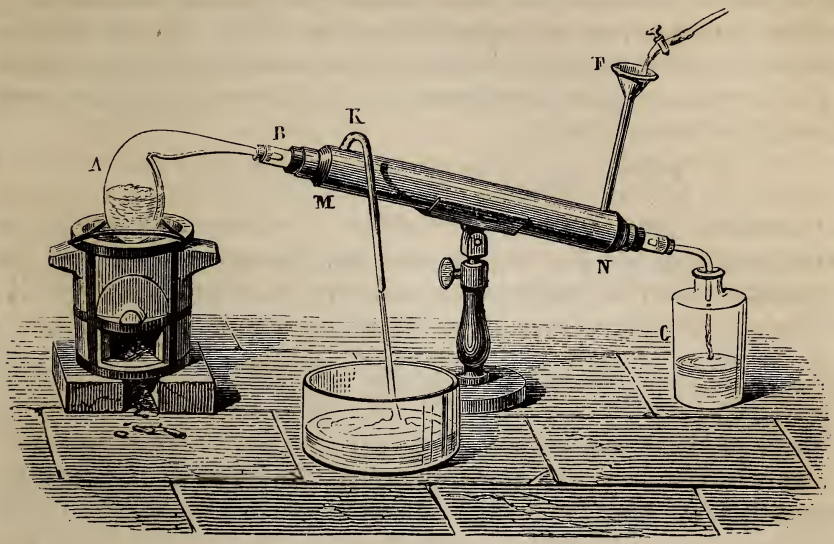

Fig. 136.

1598. **Usages de l'acétone.** — L'acétone est aujourd'hui utilisé comme combustible à la place de l'alcool et comme dissolvant des résines et de plusieurs matières colorantes. C'est dans la préparation du vinaigre de bois qu'on l'obtient principalement.

GLYCOLS

1599. **Historique.** — On a donné le nom de *glycols* à une série d'alcools biatomiques qu'on regarde comme intermédiaire entre l'alcool et la glycérine. Les dénominations d'alcools monoatomiques, biatomiques, triatomiques viennent de ce que ces alcools sont équivalents en fonction à un, à deux ou à trois atomes d'hydrogène. Les alcools ordinaires étant considérés comme monoatomiques, M. Berthelot démontra que l'alcool glycérique ou la glycérine était triatomique; peu après, M. Wurtz fit voir qu'il existait des alcools biatomiques. Comme on connaît déjà quatre glycols, on a fait du glycol proprement dit le *type* de ses congénères.

GLYCOL ($C^4H^6O^4$)

1600. **Préparation.** — On prépare le glycol en distillant un mélange de bromure d'éthyle, d'acétate de potasse et d'alcool.

1601. **Propriétés du glycol.** — Le glycol est un liquide incolore, un peu visqueux. Sa saveur est sucrée. Il a pour densité 1,125; il bout à 197°. Lorsqu'on oxyde lentement le glycol, on produit de l'*acide glycolique* :

$$C^4H^6O^4+4O=C^4H^6O^6 \text{ (acide glycolique).}$$

De même, lorsqu'on oxyde lentement l'alcool, on engendre de l'acide acétique. Si l'on oxyde plus énergiquement le glycol, on le change en acide oxalique, qui est dans la série tribasique :

$$C^4H^6O^4+8O=C^4O^6+6HO=2(C^2O^3,3HO).$$

On pourrait établir un parallélisme complet entre le glycol et l'alcool.

1602. **Usages du glycol.** — Le glycol n'a pas d'emploi; mais il est évident que s'il était abondant, il servirait aux mêmes usages que l'alcool.

RÉSINES, GOMMES-RÉSINES ET ESSENCES

1603. **Historique.** — On désigne sous le nom de *résines,* de *gommes-résines,* les sucs qui découlent de certains arbres, brunissant le plus ordinairement à l'air. Les résines renferment généralement une huile essentielle qui porte le nom d'*essence.*

Les résines sont insolubles dans l'eau et ordinairement solubles dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone et les carbures d'hydrogène; elles sont solubles dans les alcalis, avec lesquels elles forment de véritables savons qu'on connaît sous le nom de *savons de résine.*

Il existe aussi des *gommes-résines* qui sont des corps participant aux propriétés des gommes et des résines; elles sont partiellement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La gomme, en effet, se dissout dans l'eau, tandis que la résine s'y précipite; réciproquement, la résine d'une gomme-résine se dissout dans l'alcool et la gomme s'y précipite. Par exemple, lorsqu'on traite la gomme-gutte par l'alcool, on dissout la gutte et on précipite la gomme.

Il y a un grand nombre de gommes-résines qui contiennent des *huiles essentielles* ou *essences.*

Les huiles essentielles existent aussi dans les fleurs, dans les graines et dans les écorces de certains fruits. Par exemple, l'essence de citron se trouve dans le zeste du citron ; le camphre, qui est une huile essentielle, se trouve dans le *laurus camphora.*

Les résines les plus remarquables que l'on rencontre dans l'industrie sont : la *térébenthine,* la *colophane,* la *sandaraque,* le *mastic,* la *résine copal,* la *résine laque,* le *succin* ou l'*ambre jaune.*

TÉRÉBENTHINE

1604. **Historique.** — Dans le nord de l'Amérique, en Russie, et en France dans les Landes, les matières résineuses qu'on extrait des conifères, particulièrement des sapins et des pins, constituent une industrie considérable. Lorsqu'on pratique une fente dans un pin ou dans un sapin, la séve de l'arbre s'écoule et donne lieu à des produits de nature différente, selon l'époque de l'année à laquelle on opère. Si les fentes sont faites à l'arrière-saison, on a un produit solide connu sous le nom de *galipot;* il contient un peu d'essence; au contraire, lorsqu'on fait les incisions au mois de mai, au lieu d'un corps solide on recueille une matière semi-liquide qui est la térébenthine. On ramasse ces produits sur des claies recouvertes de paille. La substance ainsi préparée porte dans le commerce les noms de *térébenthine de Venise*, *térébenthine de Strasbourg*, etc. Quand la térébenthine est colorée, elle est de qualité inférieure.

On distille ensuite la térébenthine pour en retirer un liquide appelé *essence de térébenthine.*

Le résidu qui reste dans l'appareil distillatoire est une matière solide nommée *colophane* ou *arcanson.* Sa couleur est plus ou moins foncée selon la térébenthine. Ce résidu, fondu et filtré à travers une couche de paille, constitue la *poix de Bourgogne* ou la *poix jaune.* La poix noire est la partie qui reste sur le filtre.

On donne le nom de *goudron,* de *poix grasse,* de *brai gras* aux mélanges de térébenthine et de matières charbonneuses qui restent après la distillation des substances résineuses. Cette dernière matière sert à faire le *noir de fumée* employé en peinture et dans l'impression.

Pour l'obtenir, on met dans la partie antérieure d'une cheminée horizontale de 10 à 12 mètres de long, la paille, les écorces, en un mot tout ce qui renferme encore des matières résineuses,

puis on les enflamme en laissant arriver peu d'air, afin d'avoir une combustion étouffée ; on obtient, sous forme de fumée qui se dépose, un charbon très-divisé qu'on purifie ensuite. Dissous dans l'acide sulfurique et lavé à grande eau, ce noir de fumée est employé pour l'impression et pour la fabrication des encres d'imprimerie. Mais comme ce noir a quelque chose de gris, on lui ajoute toujours un peu de bleu, surtout lorsqu'il s'agit d'impression.

1605. **Poix noire.** — La poix noire est ordinairement préparée d'une autre manière. On prend les arbres résineux morts, on en arrache les racines riches en matières résineuses, et on les soumet à la distillation. Comme cette opération s'effectue au sein des forêts où il est difficile de recueillir les gaz, on fait usage d'une méthode dite *per descensum*. Qu'on se représente une cloche en terre percée à la partie supérieure, recouvrant les racines résineuses que l'on a placées sur un plan incliné qui permet au liquide, lorsqu'il se forme, de couler dans un réservoir, on aura une idée de l'appareil. Dès qu'on enflamme les matières résineuses, une partie des résines s'échappe par l'ouverture supérieure, sous la forme de gaz; mais dès que la combustion est suffisante, si l'on vient à boucher le courant d'air, les matières se rendent à l'état liquide dans le réservoir, et constituent la poix noire.

1606. **Usages de ces divers produits.** — Le noir de fumée, lavé mécaniquement avec de l'eau, puis avec de l'acide sulfurique, est employé pour l'impression et pour la peinture, comme nous l'avons dit.

Le galipot, jusques dans ces dernières années, ne servait qu'en pharmacie. En effet, lorsqu'on chauffe au bain-marie du galipot, il reste gras, il ne poisse pas; c'est à cause de cela qu'on en fait usage comme véhicule de différentes substances; il suffit de le fondre et de le couler sur du papier pour l'appliquer. Depuis quelques années on a trouvé de l'avantage à l'introduire dans les apprêts pour tissus de toile et surtout de calicot. Lorsqu'on veut l'avoir parfaitement pur, on le fond au bain-marie et on le filtre sur une étamine légère. Il y a une précaution à prendre : il ne faut pas dépasser le point de fusion du galipot, autrement il poisse et colle. On l'incorpore dans une dissolution de savon, de stéarine, d'amidon ou de gomme, et on a un apprêt moelleux au toucher.

La colophane combinée avec les alcalis forme un *savon de résine* employé sur une vaste échelle dans le blanchiment des toiles et des cotons. Il y a longtemps que les ménagères, dans les

pays résineux, font usage de résine et surtout de colophane pour le blanchiment. Actuellement on ne lessive plus sans ce savon de résine, lorsqu'on veut enlever le cambouis et les matières résineuses que les alcalis seuls ne pourraient faire disparaître. On avait essayé de créer l'éclairage à la résine; mais c'eût été une véritable perte que de décomposer les résines pour faire du gaz.

La térébenthine est introduite dans l'impression pour faire des réserves sur bleu, sur violet, dans les étoffes de soie ou de laine. La résine lavée à chaud reste collante, elle pénètre dans le tissu et s'y fixe; mais lorsque l'eau est froide, la résine tombe, elle s'en va en poudre.

On fait des vernis avec la térébenthine, il suffit pour cela de la dissoudre dans de l'alcool, dans de l'essence de térébenthine ou dans un carbure d'hydrogène liquide. En médecine, on en fait usage comme excitant énergique dans le traitement des catharres chroniques.

RÉSINE COPAL

1607. **Historique.** — La résine copal ou le copal qu'on retire de divers arbres du genre hymenæa est une matière blanche transparente; elle ne se comporte pas comme la colophane; elle ne se dissout pas dans l'alcool à froid. Ses meilleurs dissolvants sont l'esprit de bois, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, les huiles grasses et volatiles.

Le grand art, quand il s'agit d'employer la résine copal, consiste à la dissoudre. A cet effet, on chauffe un mélange d'huile chaude d'essence de térébenthine et de résine dans de petits matras ou, comme dans l'industrie, dans des vases de cuivre présentant des pointes ou des aspérités à l'intérieur pour transmettre mieux la chaleur à la matière.

1608. **Usages de la résine copal.** — On emploie particulièrement le copal pour faire des vernis sur verre et sur bois, ils résistent mieux.

Un moyen de dissoudre parfaitement la résine copal, c'est de la laisser gonfler dans de l'acétone pendant un certain temps.

RÉSINE LAQUE

1609. **Historique.** — La résine laque dont on extrait la

matière tinctoriale rouge appelée *lac-dye, lac-laque,* est une substance résineuse qui se forme sur les arbres où vivent les cochenilles. Ces insectes se soudent en quelque sorte sur les branches des arbres à l'aide de la résine qui en provient, ils s'y accumulent en quantité considérable, pondent leurs œufs et meurent. On casse les branches chargées de ces résines et on les fait sécher au soleil. Dans le commerce, on vend sous le nom de *laque en bâton* les branches contenant la résine et la matière colorante provenant de la cochenille. On vend aussi sous le nom de *laque en grain* la résine qui a été détachée des branches.

La *gomme laque* ou la *laque résine* est un mélange de résine et de matière colorante provenant de la cochenille.

Pour séparer la résine de la matière colorante, on fait bouillir la laque résine avec une dissolution alcaline, la couleur se dissout et la résine reste sous forme de pâte. On sépare le liquide et on coule la pâte sur des tables de pierre, puis on l'enlève sous forme d'écaille, on a ainsi la *laque en écaille* du commerce. La solution alcaline, traitée par l'alun, donne la matière colorante appelée *lac-dye, lac-laque.*

1610. **Usages de la résine laque.** — La résine laque, qui est soluble dans l'alcool, a été employée comme réserve à cause de sa solubilité dans l'ammoniaque. On fait usage de la *gomme laque* sous forme de bâton et sous forme d'écaille pour souder la faïence, la porcelaine, pour faire la cire à cacheter, qui est ordinairement un composé de laque en écaille, de térébenthine, de baume du Pérou et d'une matière colorante; on fait la cire rouge en ajoutant au mélange du vermillon, du minium ou du colcothar; la cire verte, en y introduisant du vert-de-gris; la cire noire, du noir de fumée; la cire jaune, du chromate de plomb, et la cire bleue, de l'outremer ou de l'indigo.

La laque blanche est recherchée pour fabriquer des vernis incolores à l'esprit-de-vin, avec lesquels on apprête certains tissus comme les chapeaux de paille. Pour toutes ces applications on commence toujours par dissoudre la laque dans de l'eau chargée d'ammoniaque. En médecine, on fait quelquefois usage de la laque en écaille comme dentifrice, à cause de sa propriété tonique et astringente.

RÉSINE ANIMÉE

1611. **Propriétés et usages.** — La résine animée est une matière blanche d'une odeur agréable; elle brûle facilement sur

le charbon. On s'en sert dans les vernis communs et dans l'imprégnation de certains cartons dits *hydrofuges*. C'est un excitant qu'on employait autrefois en fumigation contre les rhumatismes.

RÉSINE DE GAIAC, GOMME-GUTTE, RÉSINE DE JALAP

1612. **Propriétés et usages.** — 1° *Résine de gaïac.* La résine de gaïac est d'un brun verdâtre, on l'extrait du bois de gaïac. C'est une matière qui s'oxyde à la lumière en devenant verdâtre. Employée quelquefois en médecine comme stimulant contre la goutte, les rhumatismes chroniques, etc., on s'en sert aussi en photographie, parce qu'elle change de nuance à l'air.

2° *Gomme-gutte.* La gomme-gutte est une résine d'un jaune fauve ; elle vient principalement de l'Asie. On l'utilise en peinture comme couleur jaune. En médecine, elle est regardée comme un purgatif drastique et anthelminthique.

3° *Résine de jalap.* La résine de jalap sert en médecine comme purgatif.

MASTIC ET SANDARAQUE

1613. **Propriétés et usages.** — Ces deux résines se trouvent dans le commerce sous forme de petites larmes d'un blanc jaunâtre. Le mastic découle d'un arbre des térébinthacées ; la sandaraque, au contraire, vient des conifères.

Dissous dans l'alcool, le mastic et la sandaraque servent à faire des vernis pour recouvrir les peintures. La poudre de sandaraque est employée en outre pour gommer le papier raturé, lorsqu'il a été taché par de l'encre.

1614. **Variétés de résines.** — Il existe une foule d'autres résines qui ont des applications particulières. Parmi celles-ci on peut remarquer :

1° *Sang-dragon.* Le sang-dragon est une résine qu'on extrait d'un palmier des Indes ; il est employé comme matière colorante dans les vernis.

2° *Succin ou ambre jaune.* Le succin ou l'ambre jaune est une résine que l'on récolte particulièrement sur les côtes de la Baltique ; elle se trouve dans le sol, mais il est démontré qu'elle a découlé des arbres. C'est une résine fossile, que l'on a considérée

longtemps comme une écume de mer desséchée. En morceaux volumineux, le succin sert pour la fabrication des bijoux et des objets de bimbeloterie ; en petits morceaux, il entre dans la préparation des vernis durs ; pour cela, on le fait dissoudre dans de l'huile de lin cuite. En médecine, on l'emploie comme excitant et antispasmodique.

L'ambre gris est un stomachique ; dissous à chaud dans l'alcool, il forme ce qu'on appelle la *teinture d'ambre,* en usage dans la parfumerie. On le mêle aussi avec le musc pour en tempérer l'odeur. Outre ces résines, il en est une foule d'autres qui ont des applications dans la médecine, dans la préparation des liqueurs et des parfums : telles sont l'*encens,* la *myrrhe,* l'*assa-fœtida,* la *gomme ammoniaque,* le *galbanum,* etc. Ce que nous avons dit suffit pour en apprécier les propriétés.

BAUMES

Les baumes sont considérés comme des essences que l'air a altérées ; ils constituent des matières résineuses contenant tantôt de l'acide benzoïque et tantôt de l'acide cinnamique. Les principaux baumes en usage sont le *benjoin,* le *baume de Tolu,* le *baume du Pérou,* le *baume de styrax,* le *baume de copahu,* le *baume liquidambar,* le *baume de la Mecque.*

BENJOIN

1615. **Historique.** — Le benjoin est un baume naturel qui découle sous forme d'un suc blanc, quand on fait des incisions au *styrax-benjoin,* arbre de la famille des styracinées. Dans le commerce, on le trouve en larmes ou en blocs demi-transparents, on lui donne alors les noms de *benjoin de Siam, benjoin vanille.* Lorsqu'il est sous forme de masse opaque, sans impureté, on le désigne sous le nom de *benjoin de Sumatra.*

1616. **Usages du benjoin.** — Le benjoin est employé comme parfum analogue à la vanille et comme stimulant et tonique ; il entre dans la préparation de quelques liqueurs. L'encens que l'on brûle dans les églises est un mélange de benjoin et d'encens. En médecine, on en fait usage en fumigation comme un stimulant et un tonique, surtout dans les inflammations des organes de la respiration.

BAUME DE TOLU

1617. **Historique.** — Le baume de Tolu vient d'un arbre de la famille des légumineuses; il est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

1618. **Usages du baume de Tolu.** — Le baume de Tolu est un stimulant employé contre les catarrhes chroniques. On fait respirer des vapeurs d'éther chargé de cette résine, principalement dans les toux opiniâtres. C'est un diurétique.

BAUME DU PÉROU

1619. **Historique.** — Le baume du Pérou est extrait d'un arbre de la famille des légumineuses. On le trouve dans le commerce à l'état solide, d'un blanc jaunâtre, et à l'état liquide, d'un brun très-foncé.

1620. **Usages du baume du Pérou.** — Le baume du Pérou est un parfum, on l'emploie aussi comme excitant contre les catarrhes chroniques.

BAUME DE STYRAX, BAUME DE LIQUIDAMBAR

1621. **Historique.** — Le baume de styrax est emprunté à une plante de la famille des amentacées qui croît au Mexique. On s'en sert comme fortifiant contre la toux, la phthisie. Le baume liquidambar est une variété plus pure du baume de styrax.

BAUME DE LA MECQUE

1622. **Historique.** — Le baume de la Mecque, qu'on appelle encore *baume de Judée, baume d'Egypte,* provient d'un arbre de la famille des térébinthacées.

1623. **Usages.** — On s'en sert dans la parfumerie et comme excitant dans la préparation des liqueurs, et en photographie.

HUILES ESSENTIELLES OU ESSENCES

1624. **Historique.** — On a donné le nom d'*huiles essentielles* ou d'*essences* aux produits huileux et volatils qu'on trouve dans les végétaux aromatiques. Une substance odorante renferme toujours une huile essentielle. Certains végétaux contiennent une huile essentielle toute formée. Par exemple, quand on presse le zeste d'un citron, on en fait sortir une huile qui s'enflamme au contact d'une bougie; dans certains végétaux, l'huile essentielle ne préexiste pas, elle ne se forme qu'au moment où l'on met le végétal en contact avec l'eau. Telles sont les huiles essentielles qu'on retire des amandes amères et de la moutarde.

Les huiles essentielles sont tantôt solides, tantôt liquides, souvent gazeuses. Le plus souvent, elles sont formées de carbone et d'hydrogène; un certain nombre renferment en outre de l'oxygène; enfin quelques-unes contiennent du soufre.

Les huiles essentielles sont considérées comme des alcools ou des aldéhydes odorants.

1625. **Propriétés des huiles essentielles.** — Les huiles essentielles sont rarement incolores, elles sont ordinairement jaunâtres, leur coloration augmente au contact de l'air. Le point d'ébullition de ces huiles varie entre 140° et 200°. Souvent les huiles essentielles se décomposent par l'ébullition, elles sont tantôt plus lourdes et tantôt plus légères que l'eau.

Une huile essentielle se distingue d'une huile grasse par la manière dont elle se comporte avec le papier. Lorsqu'on répand une huile essentielle sur du papier, au bout d'un certain temps l'huile disparaît, tandis qu'il n'en serait pas ainsi d'une huile grasse; elle laisserait une tache.

Certaines huiles essentielles sont plus ou moins solubles dans l'eau; c'est à cause de cette propriété que l'on fait des *eaux aromatiques*. En général, les huiles essentielles sont solubles dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les carbures d'hydrogène liquide; elles dissolvent les corps gras, les résines. La plupart des huiles essentielles absorbent de l'oxygène au contact de l'air, et se changent en résines ou en acides. Par exemple, l'essence de térébenthine se résinifie à l'air. C'est à cause de cela que les flacons dans lesquels on conserve l'essence de térébenthine se recouvrent toujours d'une couche de résine. L'huile essentielle d'anis oxydée se change en un acide qui cristallise.

Lorsqu'on oxyde une huile essentielle riche en charbon, soit

par du bichromate de potasse, soit par des produits nitrés, on obtient presque toujours des matières colorantes dont quelques-unes ont déjà été essayées dans l'industrie.

L'acide azotique agit avec énergie sur les huiles essentielles, le plus souvent il les enflamme.

1626. Préparation des huiles essentielles. — On retire les huiles essentielles par la distillation. On mêle les plantes ou les matières dans l'alambic avec de l'eau tantôt pure, tantôt chargée de sel marin, et on effectue la distillation. La vapeur d'eau entraîne avec elle l'huile essentielle que l'on recueille dans un récipient appelé *récipient florentin,* lequel ressemble à une carafe. Le liquide pénètre par le goulot de la bouteille en A, et l'eau excédante sort par le tube latéral CB (fig. 197).

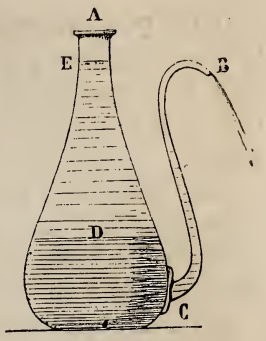

Fig. 197.

L'eau qui distille avec l'huile essentielle est presque toujours acide, comme on peut le constater à sa sortie du récipient. Lorsque l'huile essentielle est soluble dans l'eau, on obtient une *eau aromatique.* Pour séparer l'huile essentielle de l'eau, on ajoute dans l'alambic un peu de sel, l'huile vient alors surnager à la surface ou tombe au fond du récipient, selon sa densité.

Lorsqu'on veut distiller des fleurs de violette, de jasmin, de jacinthe, de rose, en un mot des fleurs dont l'huile essentielle s'altère vite, on a souvent recours à un procédé particulier. On commence par entasser dans un vase, couche par couche, alternativement, les fleurs fraîches et de la ouate de coton imbibée d'huile d'olive très-pure, on comprime pendant quelque temps toute cette matière, puis on distille la ouate qui a absorbé la plus grande partie du parfum. Cependant, les huiles essentielles ainsi préparées ne sont jamais pures.

1627. Usages des huiles essentielles. — Les huiles essentielles ont différents usages suivant leur nature. Les unes, comme l'essence de térébenthine, entrent dans la fabrication des vernis et des couleurs; elles servent à enlever les taches de graisse et de peinture; les autres, comme l'essence de rose, sont employées pour aromatiser les pommades, les savons, pour faire les eaux odorantes. En médecine, on en fait usage comme excitant et comme caustique.

ESSENCES HYDROGÉNÉES

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ($C^{20}H^{16}$)

1628. **Préparation.** — On retire l'essence de térébenthine de la térébenthine par distillation. On chauffe cette matière visqueuse avec de l'eau dans un appareil distillatoire, l'essence distille et il reste dans l'alambic une substance solide appelée *colophane.*

Pour purifier l'essence de térébenthine, on la distille de nouveau avec de l'eau, puis on la dessèche en la mettant en contact avec du chlorure de calcium pendant un certain temps, et en la distillant de nouveau à sec.

1629. **Propriétés de l'essence de térébenthine.** — L'essence de térébenthine est un liquide incolore, d'une odeur caractéristique, d'une saveur brûlante, se résinifiant rapidement à l'air. Sa densité à 0° est 0,875. La densité de sa vapeur est 4,69. C'est un corps neutre qui bout vers 150°. L'essence de térébenthine est très-inflammable. Sa flamme est fuligineuse. Ce liquide est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les carbures d'hydrogène liquide. Quand on fait arriver un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique dans de l'essence de térébenthine, pendant un certain temps, on obtient deux composés, l'un solide qui a reçu le nom de *camphre artificiel,* à cause de son odeur rappelant celle du camphre naturel, et l'autre liquide, isomère du premier, appelé *camphre liquide.*

1630. **Usages de l'essence de térébenthine.** — L'essence de térébenthine est la plus importante de toutes les essences par ses applications. On s'en sert pour préparer des vernis, des couleurs, pour dégraisser des étoffes, des bois tachés par la peinture, des corps gras, en un mot pour dissoudre un certain nombre de substances qu'elle abandonne par l'évaporation.

On a essayé autrefois comme gaz liquide un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine, mais on y a renoncé.

ESSENCE DE CITRON ($C^{20}H^{16}$)

1631. **Préparation.** — L'essence de citron se retire des zestes de citron par la compression ou par la distillation avec un peu

d'eau. Par ce dernier procédé, l'odeur de l'essence est moins agréable. On purifie l'essence de citron, qui est d'abord jaunâtre, par une nouvelle distillation.

1632. **Propriétés de l'essence de citron.** — L'essence de citron est un liquide incolore, d'une odeur suave ; elle bout vers 170°. Sa densité à 22° est 0,84. Comme l'essence de térébenthine, elle se combine avec l'acide chlorhydrique et forme deux camphres artificiels. En contact avec l'iode, l'essence de citron fait explosion comme l'essence de térébenthine. Ces deux essences ont même composition ; mais l'essence de citron diffère de la précédente par son action sur la lumière polarisée.

1633. **Usages de l'essence de citron.** — L'essence de citron est utilisée dans la parfumerie, dans la confiserie et dans l'économie domestique, pour communiquer une odeur agréable à certains mets ou à certaines liqueurs. Le citron dont on extrait l'essence est regardé comme vermifuge et cordial.

ESSENCES HYDROGÉNÉES EN USAGE PLUS SPÉCIALEMENT DANS LA PARFUMERIE ET LA DISTILLERIE

On trouve dans le commerce un certain nombre d'essences que l'on emploie plus particulièrement dans la parfumerie et la distillerie. Parmi celles-ci on peut remarquer :

1° *Essence de carvi.* L'essence de carvi ($C^{20}H^{16}$), qu'on obtient en distillant la graine de carvi ou le cumin des prés, est une huile essentielle d'une saveur pénétrante et aromatique qui bout vers 173°. Sa densité est 0,936. Ses propriétés médicinales sont à peu près les mêmes que celles de l'anis vert ; c'est une essence stomachique.

2° *Essence d'écorce d'orange.* L'essence d'écorce d'orange ($C^{20}H^{16}$) et l'essence de cédrat ne se distinguent de l'essence de citron que par leur odeur qui est plus agréable.

3° *Essence de néroli.* L'essence de néroli, qu'on obtient en distillant les fleurs d'oranger, est de même nature.

4° *Essence de bergamote.* L'essence de bergamote se prépare en pressant le zeste des bergamotes, qui sont une variété de citron, et en distillant le produit obtenu. On s'en sert dans la parfumerie.

5° *Essence de genièvre.* L'essence de genièvre ($C^{30}H^{24}$) se fait avec les baies du genévrier. Elle sert à parfumer l'eau-de-vie. En médecine, on en fait usage comme diurétique ; elle communique à l'urine l'odeur de violette.

6° *Essence de copahu.* L'essence de copahu ($C^{16}H^{8}$) est retirée du baume de copahu par la distillation. C'est un liquide qui fait explosion au contact de l'acide nitrique.

ESSENCES OXYGÉNÉES

Il existe beaucoup d'essences qui sont composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Parmi ces essences nous remarquerons le *camphre,* l'*essence d'anis* et l'*essence de thym.*

CAMPHRE ($C^{20}H^{16}O^{2}$)

1634. **Historique.** — Le camphre existe dans le bois et dans l'écorce de plusieurs espèces de lauriers. C'est du *laurus camphora* qu'on extrait généralement le camphre du commerce. Ce dernier vient du Japon, de l'île de Sumatra et de Bornéo.

1635. **Préparation.** — On fait bouillir les parties de l'arbre qui le contiennent avec de l'eau, dans des chaudières recouvertes de chapiteaux, remplies de roseaux ou de paille de riz. Le camphre, entraîné sous forme de petits cristaux grisâtres par la vapeur, vient s'y condenser. On le recueille et on l'expédie brut en Europe, où on le raffine en le faisant sublimer dans des matras plats chauffés au bain de sable. On ajoute ordinairement un peu de chaux ou de charbon pour retenir les matières fixes.

1636. **Propriétés du camphre.** — Le camphre est une essence solide à la température ordinaire, mais qui se vaporise facilement, comme on peut le constater en examinant les parois d'un flacon dans lequel on le conserve. Quand on jette un petit morceau de camphre sur l'eau, on le voit prendre un mouvement giratoire. Le camphre est blanc, cassant, d'une saveur brûlante et d'une odeur caractéristique; il cristallise en octaèdres. On pulvérise facilement du camphre, lorsqu'on l'a humecté d'un peu d'alcool. Ce corps fond à 175° et bout vers 204°; il brûle comme une huile essentielle; c'est à peine s'il est soluble dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les carbures d'hydrogène liquide. Traité par l'acide azotique à froid, le camphre se dissout; traité par le même acide à chaud, il forme l'*acide camphorique;* chauffé avec la potasse, il s'hydrate et engendre l'*acide campholique.*

1637. **Usages du camphre.** — Le camphre est employé dans l'économie domestique pour mettre les fourrures et les étoffes

de laine ou de soie à l'abri des insectes. On lui attribue la vertu antiputride et antiseptique, c'est à cause de cela qu'on conseille quelquefois de fumer le camphre en poudre comme du tabac et d'en recouvrir les plaies. On emploie aussi en friction l'alcool camphré, qui est une dissolution de camphre dans de l'alcool, contre les douleurs rhumatismales, les contusions, les entorses; on l'utilise encore dans les embaumements.

ESSENCE D'ANIS ($C^{20}H^{12}O^{2}$)

L'essence d'anis se retire des graines du *pimpinella anisum;* elle se présente sous forme de lamelles blanches. On s'en sert dans la confiserie et dans la distillerie. L'anis est considéré comme cordial, stomachique et digestif.

L'*essence de thym* a les mêmes usages; il est regardé comme nerval et stomachique.

PLANTES PRINCIPALES QUI DONNENT DES ESSENCES

1638. **Historique.** — Pour les liqueurs, la confiserie, la parfumerie, on fait usage d'une foule de plantes dont les essences aromatiques sont recherchées.

L'*absinthe,* la *menthe poivrée*, le *cèdre,* le *cajeput,* la *badiane,* le *fenouil doux,* le *fenouil amer,* l'*estragon,* etc., donnent des essences formées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ce qui est remarquable dans la composition de ces essences, c'est que le carbone est ordinairement représenté par une quantité constante C^{20} et l'oxygène par O^{2}. L'hydrogène varie de H^{12} à H^{20}.

1639. **Usages des essences aromatiques.** — Dans le vinaigre antiseptique nommé *vinaigre des quatre voleurs,* on fait entrer du camphre et plusieurs autres plantes. Ainsi, pour faire ce vinaigre, on met infuser pendant 15 jours dans du vinaigre concentré de la grande et de la petite absinthe, du romarin, de la sauge, de la menthe, de la rue, de la lavande, du calamus, de la cannelle, des clous de girofle, des muscades, de l'ail, on y ajoute du camphre, puis on filtre le mélange :

En général, les liqueurs aromatiques se préparent en distillant l'alcool avec les différentes plantes en usage, pour donner au liquide le parfum que l'on recherche.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES ($C^{14}H^6O^2$)

1640. **Historique.** — L'essence d'amandes amères qu'on appelle *hydrure de benzoyle, aldéhyde benzoïque,* selon les points de vue sous lesquels on la considère, ne préexiste pas dans les amandes, comme l'essence de citron, par exemple, préexiste dans le citron avant son extraction. Ce qui le prouve, c'est qu'en faisant digérer un tourteau d'amandes amères dans de l'alcool ou dans de l'éther, on n'extrait aucune trace d'essence. L'essence se forme à la faveur de l'eau, sous l'influence de deux substances qui existent dans les amandes amères, savoir : l'*amygdaline* et la *synaptase.* On ne produit pas d'essence sans la présence de ces substances. Ainsi, dans les amandes douces il n'y a que de la synaptase; par suite, il faut ajouter de l'amygdaline à l'émulsion pour faire de l'essence d'amandes amères. On peut préparer de l'essence d'amandes amères quand on a à sa disposition de l'amygdaline et de la synaptase. MM. Liebig et Wöhler ayant remarqué qu'on pouvait remplacer une molécule d'hydrogène par un corps simple et même par un corps composé, ont admis, pour expliquer la composition de l'essence d'amandes amères, un radical hypothétique appelé *benzoyle,* représenté par la formule $C^{14}H^5O^2$.

D'après cette hypothèse, l'essence d'amandes amères devient un *hydrure de benzoyle* dont la formule est $\begin{array}{l} C^{14}H^5 \\ \quad\;\; H \end{array}\Big|O^2$

Lorsque la molécule d'hydrogène est remplacée par du chlore, du brome, de l'iode, au lieu de dire *essence d'amandes amères chlorée, bromée, iodée,* on dit *chlorure de benzoyle, bromure de benzoyle, iodure de benzoyle.*

1641. **Préparation de l'essence d'amandes amères.** — On comprime des amandes amères de manière à en faire des tourteaux, puis on les distille après les avoir laissés 12 à 15 heures en contact avec de l'eau. On obtient dans le récipient un mélange d'essences d'amandes amères, d'eau, d'acide cyanhydrique, d'acide benzoïque et de benzoïne. Pour séparer l'essence, on distille le mélange avec de la chaux hydratée et du chlorure de fer; l'essence distille; on l'enlève alors à l'aide d'une pipette et on la distille de nouveau sur du chlorure de calcium.

1642. **Propriétés de l'essence d'amandes amères.** — L'essence d'amandes amères est un liquide incolore, d'une odeur particulière rappelant celle de l'acide cyanhydrique. Elle a pour

densité 1,043; elle bout vers 176°. Peu soluble dans l'eau, cette essence se dissout bien dans l'éther, l'alcool et les carbures d'hydrogène. En contact avec l'oxygène, elle se change rapidement en *acide benzoïque,* dont la formule est $C^{14}H^{6}O^{4}$, en absorbant deux équivalents d'oxygène. L'essence d'amandes amères perd de son hydrogène au contact de l'air ; c'est à cause de cela qu'on la considère comme une aldéhyde. Comme elle, en effet, elle s'acidifie par l'oxygène.

1643. **Usages de l'essence d'amandes amères.** — L'essence d'amandes amères est employée particulièrement dans la parfumerie et dans la distillerie. Elle entre dans la fabrication du noyau et du kirsch artificiel. Depuis la production de la nitrobenzine sur une grande échelle, on en consomme moins cependant dans la parfumerie. L'essence d'amandes amères brute est vénéneuse à cause de l'acide prussique qu'elle renferme toujours.

CHLORURE DE BENZOYLE $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{5}\\Cl\end{matrix}\right|O^{2}$

1644. **Préparation.** — On obtient le chlorure de benzoyle en faisant arriver du chlore dans de l'huile d'amandes amères en petite quantité, ou en traitant l'acide benzoïque par le perchlorure de phosphore.

1645. **Propriétés.** — Le chlorure de benzoyle est un liquide incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Sa densité est 1,106; il bout vers 195°. En contact avec l'eau, il se décompose, comme les chlorures d'arsenic et de phosphore, en acide benzoïque et en acide chlorhydrique.

1646. **Usages du chlorure de benzoyle.** — Le chlorure de benzoyle a été employé dans la préparation de l'acide benzoïque ; on a essayé de fabriquer des couleurs en le faisant réagir sur l'aniline.

ACIDE BENZOÏQUE $(C^{14}H^{5}O^{3},HO)$

1647. **Historique.** — L'acide benzoïque se produit par l'oxydation des amandes amères; on le rencontre dans le baume de Tolu, le sang-de-dragon, l'urine putréfiée de certains animaux.

1648. **Préparation de l'acide benzoïque.** — On peut l'obtenir en traitant l'essence d'amandes amères par l'acide azotique ou en abandonnant cette essence à l'air pendant plusieurs mois.

On le produit aussi en mettant en contact le chlorure de benzoyle avec de la potasse ; il se fait du benzoate de potasse qu'on décompose ensuite par un acide.

Ordinairement on retire l'acide benzoïque du benjoin. Pour cela, dans une capsule de porcelaine on chauffe au bain-marie de la résine de benjoin, on recouvre la capsule d'une feuille de papier non collée, et sur cette feuille on place un cône en carton ; par la chaleur, l'acide benzoïque se volatilise, passe à travers la feuille et vient se fixer sur les parois du cône.

L'acide benzoïque employé actuellement dans l'industrie provient presque exclusivement de l'urine des herbivores. On évapore l'urine de cheval, par exemple, puis on y verse de l'acide chlorhydrique ; il se fait un précipité cristallin d'*acide hippurique ;* on chauffe cet acide avec de l'acide sulfurique et on obtient de l'acide benzoïque. Pour le purifier, on le sublime comme précédemment. Ainsi préparé, l'acide benzoïque a une odeur urineuse qu'on enlève en partie en le mélangeant avec un peu de benjoin, avant de le sublimer.

1649. **Propriétés de l'acide benzoïque.** — L'acide benzoïque est blanc, solide ; il cristallise en aiguilles hexagonales. Son odeur est agréable et ses vapeurs très-irritantes. Il fond à 120° et se volatilise à 145°. Sa vapeur a pour densité 4,20. Peu soluble dans l'eau froide, il l'est plus dans l'eau chaude ; mais il se dissout bien dans l'alcool, dans l'éther et dans les carbures d'hydrogène liquide. Ce corps est très-inflammable.

Lorsqu'on distille à une température élevée un mélange d'acide benzoïque et de chaux, on produit de la benzine.

1650. **Usages de l'acide benzoïque.** — L'acide benzoïque est employé en pharmacie comme baume rappelant l'odeur de la vanille. En solution dans l'alcool, on s'en sert sous le nom de teinture de benjoin. Lorsqu'on ajoute en effet à cette solution un peu d'eau, elle devient laiteuse, on a ainsi le *lait virginal* des parfumeurs. On fait entrer l'acide benzoïque dans les vinaigres aromatiques, dans l'eau de Cologne, dans les pommades.

Le benjoin est stimulant et tonique, il exerce une action spéciale sur les organes de la respiration.

ESSENCE DE CANNELLE ($C^{18}H^{8}O^{2}$)

1651. **Historique.** — L'essence de cannelle du commerce vient de l'île de Ceylan et de la Chine, celle de Chine paraît plus estimée. On regarde les essences de cannelle qui existent dans

l'industrie comme un mélange complexe d'une huile essentielle peu étudiée, à laquelle on a donné le nom d'*hydrure de cinnamyle.*

1652. **Préparation.** — Pour l'obtenir on distille les écorces de cannelle. Lorsqu'on veut de l'essence de cannelle pure, on agite celle du commerce avec de l'acide azotique; au bout de quelques heures, il se forme des cristaux prismatiques qu'il suffit d'essuyer et de distiller ensuite avec de l'eau.

1653. **Propriétés de l'essence de cannelle.** — L'essence de cannelle pure est un liquide oléagineux qui, au contact de l'air, se change en un acide appelé *acide cinnamique.*

1654. **Usages.** — L'essence de cannelle sert dans l'économie domestique et dans la parfumerie sous la forme d'écorce de cannelle ; on la regarde comme un cordial et un stomachique.

ACIDE CINNAMIQUE ($C^{18}H^7O^3,HO$)

1655. **Historique.** — L'acide cinnamique se forme toutes les fois qu'on oxyde l'essence de cannelle; il existe dans les baumes, par exemple dans le styrax liquide, le baume de Tolu, le baume du Pérou. Il suffit, pour l'avoir, de traiter ces matières par un lait de chaux, de chauffer le mélange et de décomposer le produit qui en résulte par un acide.

CAOUTCHOUC (C^8H^7)

1656. **Historique.** — Le caoutchouc est une matière gommeuse qu'on extrait de certains arbres, principalement dans l'Amérique et dans l'Inde. Le meilleur caoutchouc vient du Brésil. Les arbres qui le fournissent portent les noms de *siphonia cahuchu, ficus elastica;* ils appartiennent à la famille des euphorbiacées. Le siphonia cahuchu donne jusqu'à 33 pour cent de caoutchouc; il était connu dès le seizième siècle, mais on ne savait pas en tirer parti ; ce n'est que depuis cinquante ans environ que l'on applique le caoutchouc. La plupart des figuiers de la Guyane et de l'Amérique centrale contiennent du caoutchouc. Depuis que les applications du caoutchouc se sont multipliées, il est moins bien préparé, c'est pourquoi il s'altère plus facilement. On attribue en partie aux lieux de production les causes d'altération du caoutchouc. La qualité de cette substance varie selon les localités ; elle dépend beaucoup de la plante d'où on l'extrait.

Une autre cause d'altération, c'est la production de certains ferments au moment où le suc laiteux découle de l'arbre. Comme les caoutchoucs proviennent de divers pays, on a cherché à les mêler pour améliorer les moins bons. Un caoutchouc de qualité inférieure est poisseux, peu tenace; il indique par là qu'il commence à se putréfier.

1657. **Préparation du caoutchouc.** — Au Brésil, on extrait le caoutchouc en faisant couler le suc des arbres sur des boules d'argile dans lesquelles on a enfoncé un petit bâton. On pratique une incision à l'arbre, puis on y fixe le bâton; la séve coule dessus. Pour hâter la solidification du caoutchouc, on le flambe; c'est à cause de cela que le caoutchouc a une couleur enfumée.

Ce procédé a été modifié depuis plusieurs années. Dans certains pays, on reçoit sur une lame épaisse de terre ou sur une sorte de battoir en bois le suc de la plante. Le caoutchouc est livré au commerce sous forme de poire contenant à l'intérieur de la terre, ou sous forme de planches. Lorsqu'il arrive en bloc, comme celui des Indes, il est plus facile à s'altérer, surtout s'il n'a pas été convenablement épuré.

1658. **Propriétés du caoutchouc.** — Le caoutchouc naturel est blanc, mais celui du commerce est toujours brun. Quand on reçoit un caoutchouc blanc, on peut dire qu'il est de qualité inférieure. La couleur blanche tient à ce qu'il est resté dans l'eau; celle-ci remplit les pores et empêche la lumière de passer à travers le tissu. Si l'on vient à couper un morceau de caoutchouc blanc et à le dessécher, il paraîtra brun; on lui rend sa blancheur en le plongeant dans l'eau. Le caoutchouc est un carbure d'hydrogène insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine, la benzine, l'huile de pétrole et principalement le sulfure de carbone. En grand, on ne peut jamais dissoudre complétement le caoutchouc. Ce corps brûle avec une flamme fuligineuse. Quand on enflamme du caoutchouc imprégné d'eau, d'essence de térébenthine ou d'éther, on entend une série de petites explosions à cause du liquide qui s'est logé dans les pores. Un changement de température modifie le caoutchouc : en effet, il est plus ou moins élastique à la température ordinaire; si la chaleur devient plus forte, il s'amollit; si, au contraire, elle diminue, il perd de son élasticité. A 0° il est roide. Lorsqu'il est dur, si on le met dans l'eau chaude, il redevient souple. Cette souplesse du caoutchouc est mise à profit pour le moulage. Le caoutchouc est élastique, et lorsque la chaleur est suffisante, il devient tellement extensible qu'on peut lui faire acquérir 5 à 6 fois la longueur linéaire qu'il peut avoir; il conserve cette élasti-

cité tant que la température reste entre 15° et 20°. A une basse température, le caoutchouc n'est plus adhésif, il ne colle plus; mais si on le chauffe jusqu'à 45° environ, il reprend sa propriété adhésive; c'est sur ce fait qu'on s'appuie pour faire les tubes et les soudures de caoutchouc. Lorsqu'on découpe une lame de caoutchouc avec des ciseaux, il suffit d'appuyer l'une contre l'autre les deux parties récemment coupées pour les faire adhérer solidement. L'eau empêche l'adhérence.

A 50°, le caoutchouc est tellement mou qu'on peut l'allonger à volonté; mais il n'a plus de ductilité, il reste avec la longueur qu'on lui donne. Entre 100° et 150°, il est pâteux; à 200°, il est tout à fait visqueux; vers 220°, il est complétement liquide.

Le caoutchouc est attaqué par les acides sulfurique et azotique concentrés; mais il résiste à l'action des autres acides et même à celle du chlore.

La potasse en dissolution concentrée ne l'attaque pas. C'est un corps mauvais conducteur de l'électricité.

1659. **Action du soufre sur le caoutchouc.** — Le caoutchouc se combine directement avec le soufre. Cette propriété, qui rend l'élasticité du caoutchouc permanente aux températures ordinaires, a reçu le nom de *volcanisation* ou de *vulcanisation*. Mais un caoutchouc *vulcanisé* ne peut plus se souder à lui-même, il faut donc se garder de vulcaniser un caoutchouc avant d'en avoir soudé les parties.

Le grave inconvénient que présente un caoutchouc vulcanisé, c'est de devenir roide surtout à une basse température. Cependant, si l'on ne combine que 2 pour cent environ de soufre avec le caoutchouc, il ne durcit pas par le froid, il conserve sa ductilité. Outre la roideur, le caoutchouc ayant un excès de soufre a le désavantage de laisser dégager un peu d'hydrogène sulfuré dont l'odeur est toujours désagréable.

1660. **Modes de vulcanisation du caoutchouc.** — On vulcanise le caoutchouc de plusieurs manières : on peut plonger le caoutchouc pendant un certain temps dans du soufre fondu; vers la température de 130° à 140°, le caoutchouc sera vulcanisé. On vulcanise à froid le caoutchouc en le plongeant pendant quelques minutes dans un mélange de sulfure de carbone et de chlorure de soufre, on trempe ensuite le caoutchouc dans l'eau, ou bien on applique, selon les besoins, ce liquide sur la matière à l'aide d'un pinceau. Quand on veut un caoutchouc durci non élastique, on ajoute une plus grande quantité de soufre dans le liquide qui sert à vulcaniser le caoutchouc.

Pour désulfurer le caoutchouc, on le fait bouillir pendant

deux ou trois heures avec une dissolution de potasse ou de soude, le caoutchouc devient transparent.

1661. Usages du caoutchouc. — Les usages du caoutchouc sont très-nombreux. En dissolution, on l'emploie pour rendre les étoffes imperméables. Ainsi on fait des manteaux, des blouses avec ou sans couture de la manière suivante : on forme une dissolution composée de caoutchouc, de benzine, de litharge, de craie, de noir de fumée et de soufre dans des proportions convenables; on étend cette matière sur l'étoffe, puis on la recouvre d'un second tissu et on passe la pièce entre deux cylindres.

Quand on veut faire des tissus qui ressemblent au maroquin, on applique comme précédemment une dissolution pâteuse de caoutchouc, puis on porte l'étoffe ainsi imprégnée dans une étuve où la température varie entre 130° et 140°. Les statuettes, les figurines en caoutchouc sont faites avec des pâtes du même genre. Les ballons sphériques pour enfant sont préparés de la manière suivante : on fait la pâte de caoutchouc, puis on découpe quatre secteurs sphériques qui, soudés ensemble, forment une sphère imparfaite; on met le ballon informe entre deux hémisphères en fonte, et on introduit la sphère dans un bain de vapeur ou mieux dans un bain de soufre dont la température est entre 130° et 140°. L'air enfermé dans le ballon se dilate, presse les parois, et le ballon prend l'empreinte de la sphère; on insuffle alors à l'intérieur de l'air, puis on bouche le trou à l'aide d'une soudure de caoutchouc.

On peut donner au caoutchouc la forme que l'on veut, il suffit d'introduire la matière dans des moules qui représentent, par exemple, des cartes géographiques, des mappemondes, etc.

On colore le caoutchouc au pinceau ou bien on met dans la pâte les matières propres à cet usage. On fait des dentiers en caoutchouc vulcanisé coloré en rouge par le sulfure de mercure. Le caoutchouc durci est préparé avec les résidus de caoutchouc ou avec du caoutchouc de qualité inférieure; c'est avec lui qu'on fabrique les peignes, les démêloirs, les coffres, etc.

Le caoutchouc à l'état naturel sert à la préparation des feuilles avec lesquelles on fait les fils, les tubes, les lanières, en un mot tous les objets qui ont besoin de soudure. On fait actuellement des gants de caoutchouc qui servent quand on est obligé de plonger souvent les mains dans les liquides corrosifs ou vénéneux comme le mercure, l'arsenic, etc.

GUTTA-PERCHA

1662. **Historique.** — La gutta-percha est une matière analogue au caoutchouc, mais qui présente des différences très-remarquables pour les applications. Ce n'est que vers 1842 qu'on sut par des voyageurs que dans l'île de Singapore, dans les îles malaises et dans la presqu'île de Malacca, on se servait, pour faire des manches de hache et de cognée, d'une matière connue sous le nom de *gutta-percha,* qu'on retirait d'un arbre appelé *isonandra percha,* à peu près de la même manière qu'on extrait le caoutchouc. Dans le commerce, la gutta-percha existe sous la forme d'une masse brunâtre.

1663. **Propriétés.** — La gutta-percha est insoluble dans l'eau froide ; mais dans l'eau chaude elle devient adhésive, on peut la pétrir à volonté. Elle est soluble dans le chloroforme, les carbures d'hydrogène liquide tels que la benzine, l'huile de pétrole, et surtout dans le sulfure de carbone. Jusqu'à présent on ne trouve pas de meilleure substance pour isoler l'électricité. Lorsqu'on veut de la gutta blanche, on la dissout dans le sulfure de carbone, on la filtre et on la verse sur une surface plane ; à une chaleur de 48° environ, le sulfure de carbone se volatilise ; il suffit alors de verser de l'eau froide sur la gutta, au bout d'un quart d'heure, on peut la détacher.

Cette matière, comme le caoutchouc, est un carbure d'hydrogène qui brûle avec une flamme fuligineuse. La gutta-percha est complexe ; elle renferme plusieurs principes immédiats que M. Payen a isolés. Au contact de la chaleur ou de la lumière, la gutta s'altère, elle émet une odeur qui gêne dans ses applications. La gutta-percha ne pourrait servir telle qu'elle nous arrive, elle a besoin d'être épurée. Pour cela, on la divise mécaniquement, on la lave à l'eau froide, puis on la soumet à l'action de la vapeur d'eau pour agglutiner les particules, enfin on la passe au laminoir.

1664. **Applications de la gutta-percha.** — On fait des tuyaux d'une longueur indéterminée en introduisant la gutta-percha à l'état fluide dans un appareil percé de trous, comme lorsqu'on fait du vermicelle, puis, à l'aide d'une pression, on engendre des tubes de toute dimension. Avec la gutta-percha, on fabrique des robinets, des allonges qu'on peut placer à volonté sous terre pour conduire les fils électriques, on en fait des brocs propres à contenir les liquides alcalins ou corrosifs, des siphons,

des rondelles, des brides, en un mot des appareils de toute forme et de toute dimension. Les insectes et les rats n'attaquent pas la gutta-percha, qui ne contient que du carbone et de l'hydrogène.

CORPS GRAS

1665. **Historique.** — Les corps gras sont très-répandus dans la nature; ils se présentent tantôt sous la forme liquide comme les huiles, tantôt sous une forme semi-fluide comme la graisse de canard, d'oie, le plus souvent sous une forme plus solide comme les beurres, le lard.

Il n'y a pas de semence qui ne renferme un corps gras facilitant plus ou moins le mouvement de la matière selon les graines. Tous les animaux contiennent de la graisse. Dans la nature, les corps gras jouent un rôle mécanique. Par exemple, le sang renferme un corps gras qui facilite sa circulation, le lait en a un qui joue le même rôle. Mais outre l'action mécanique, les corps gras ont une action chimique, ils sont nécessaires à la combustion. Ainsi les animaux hibernants se chargent de graisse avant de se retirer dans leurs tanières. Par l'absorption des corps gras, ils prennent tout le combustible nécessaire à l'entretien de la combustion du sang. Les corps gras sont logés dans des cellules qu'il faut briser pour les enlever. Par exemple, lorsqu'on met du suif en contact avec du sulfure de carbone, qui n'attaque pas les cellules dans lesquelles le corps gras est logé, on dissout la graisse, et on a pour résidu les cellules sous la forme d'une peau terne, qui, chauffée dans de l'eau à haute pression, donne de la gélatine.

Ce n'est que depuis les travaux de M. Chevreul, en 1813, qu'on connaît les corps gras; il démontra alors que les matières grasses connues sous les noms de *beurre, graisse, suif, huile,* étaient, en général, formées de principes immédiats qu'il a décrits sous les noms de *stéarine, margarine, oléine, butyrine,* etc. Il a fait voir que sous l'action des alcalis ces principes se dédoublaient en *glycérine* et en acides gras particuliers.

1666. **Extraction des corps gras.** — L'extraction des corps gras s'exécute par des procédés qui varient selon la nature des corps. Pour les huiles, il suffit, en général, d'écraser mécaniquement les matières comme les noix, les graines, on obtient une substance solide appelée *tourteau,* et une huile. Quelquefois il faut une préparation préliminaire. Le plus souvent, on chauffe

d'abord les graines et les substances huileuses, puis on en exprime l'huile par la pression.

HUILES

1667. **Classification des huiles.** — Dans l'industrie on classe souvent les huiles en *huiles siccatives* et en *huiles non siccatives*. Les premières sont celles qui s'oxydent à l'air en se résinifiant, comme l'huile de lin; elles sont particulièrement utilisées dans la peinture; les autres ne perdent pas leur limpidité en s'oxydant, comme l'huile d'olive.

Les principales *huiles siccatives* sont les huiles de lin, de noix, de chènevis, d'œillette, de ricin.

Les huiles non siccatives sont les huiles d'amandes douces, d'olive, de navette, de colza, de faîne, de sésame.

1668. **Huiles siccatives.** — 1° *Huile de lin.* L'huile de lin est extraite par la pression de la graine de lin; elle est jaunâtre, peu odorante. On s'en sert pour la préparation des couleurs à l'huile et la fabrication des vernis gras. On rend cette huile plus siccative en la faisant bouillir pendant 5 à 6 heures avec de la litharge ou du bioxyde de manganèse. Il suffit de la filtrer ou même de la décanter après l'avoir laissée refroidir pour pouvoir s'en servir.

L'huile de lin lithargée sert à préparer l'encre d'imprimerie, les vernis noirs pour cuir, les taffetas gommés. En médecine, on s'en sert quelquefois comme émollient.

2° *Huile de noix.* L'huile de noix s'extrait des noix de noyer (*juglans regia*). On en fait usage, dans l'alimentation, à la place de l'huile d'olive, dans la peinture et dans l'éclairage. En médecine, on s'en sert quelquefois comme laxatif.

3° *Huile de chènevis.* L'huile de chènevis est retirée de la graine du chanvre (*cannabis sativa*). On la fait entrer dans la préparation des savons verts et dans la peinture.

4° *Huile d'œillette.* On l'extrait de la graine des œillettes (*papaver somniferum*). Cette huile sert dans l'alimentation, dans la peinture et dans la fabrication des savons.

5° *Huile de ricin.* L'huile de ricin provient des graines du ricin (*ricinus communis*). Cette huile est remarquable par sa solubilité dans l'alcool, ce qui la distingue des autres; elle *rancit* très-facilement, c'est-à-dire elle se corrompt et prend une odeur peu agréable. Dans la saponification, elle donne des produits qui diffèrent de ceux fournis par les autres huiles. L'huile de ricin est

très-employée comme purgative et vermifuge. En Chine, on la fait entrer dans l'alimentation ; mais auparavant on lui enlève son goût âcre et irritant en la faisant bouillir avec de l'argile et du sucre et en la filtrant. Dans certains pays elle sert à l'éclairage. Mêlée avec de la chaux, elle forme un ciment dont on enduit les maisons et les navires pour détruire les insectes. Les huiles de *cachalot,* de *cameline,* de *pin,* de *soleil,* de *tabac,* sont encore des huiles siccatives qui pour la plupart entrent dans la consommation pour l'éclairage, lorsqu'elles sont en assez grande abondance.

1669. **Huiles non siccatives.** — *Huile d'amandes douces.* L'huile d'amandes douces provient des amandes de l'*amygdalus communis.* C'est une huile d'une saveur agréable, peu soluble dans l'alcool, mais très-soluble dans l'éther ; elle rancit facilement à l'air. Cette huile est utilisée en médecine comme laxatif, surtout pour les enfants nouveau-nés, et dans la parfumerie comme adoucissant.

2° *Huile d'olive.* L'huile d'olive est retirée des olives par la pression. On la prépare principalement dans le midi de la France, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique.

On récolte les olives un peu avant leur maturité, on les écrase et on les presse à froid. On obtient par cette première opération une huile appelée *huile vierge* ou *huile fine.* Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, on a ainsi une *huile de deuxième qualité.* Autrefois on faisait passer de la vapeur d'eau sur le résidu pour en extraire la plus grande partie de l'huile qui y reste, et on jetait les marcs comme engrais.

Dans ces dernières années, un industriel français, M. Deiss, a appliqué avec succès le sulfure de carbone à l'extraction de l'huile qui reste dans les marcs d'olive après la seconde pression. On met les marcs d'olive en contact avec du sulfure de carbone qui dissout l'huile. On filtre le mélange, puis on chauffe au bain-marie le liquide. Vers 42° à 43°, le sulfure de carbone se volatilise. On le recueille pour une autre opération et on a pour résidu de l'huile d'olive qu'on fait servir à la fabrication du savon.

Par ce procédé, on perd moins d'huile et on utilise de même le résidu solide comme engrais, à cause des phosphates qu'il contient.

L'huile d'olive fine sert pour l'économie domestique et celle de qualité inférieure pour les besoins des arts, pour la fabrication des savons. En médecine, on l'emploie comme un émollient légèrement laxatif.

3° *Huile de navette.* L'huile de navette provient de l'expression des graines du *brassica napus.* On en fait usage dans l'éclairage, le foulage des draps et la préparation des cuirs.

4° *Huile de colza.* L'huile de colza est extraite de la graine du colza (*brassica campestris oleifera*). Elle est peu soluble dans l'alcool à froid, mais elle y est très-soluble à chaud. On en consomme beaucoup pour l'éclairage. En médecine, elle sert comme laxatif.

5° *Huile de faîne.* L'huile de faîne vient du fruit du hêtre; on l'emploie pour l'éclairage.

6° *Huile de sésame.* L'huile de sésame est retirée des graines du *sesamum orientale.* On en consomme dans l'alimentation et dans la fabrication des savons.

Il existe beaucoup d'autres huiles qui ont des usages plus ou moins spéciaux, selon les localités, le prix de revient ou l'application. Par exemple :

7° *L'huile de baleine,* dont l'odeur est désagréable, entre dans l'éclairage et dans la confection de certains cuirs.

8° *L'huile de belladone* est employée aux mêmes usages dans certains pays. En médecine, en en fait usage comme dissolvant.

9° *L'huile de foie de morue* est utilisée surtout en médecine contre les affections rhumatismales et goutteuses, la scrofule des os, le rachitisme et les affections pulmonaires.

10° *L'huile de schiste,* qu'on obtient par la distillation des schistes, a été proposée en friction dans le traitement de la gale. On s'en sert dans l'éclairage.

GRAISSES VÉGÉTALES

Parmi les graisses végétales, il y en a qui ont la consistance du beurre, telles sont les *beurres de cacao,* l'*huile de coco, de palme,* la *cire végétale.*

1° *Beurre de cacao.* Le beurre de cacao est retiré des fèves du cacao; on broie les amandes dans un mortier légèrement chauffé avec un peu d'eau, on exprime ensuite le beurre ou l'huile, en le plaçant dans une toile entre des plaques métalliques légèrement chauffées. Le liquide sort, on le recueille et on l'emploie à la fabrication des savons. En médecine, on en fait usage comme d'un adoucissant contre les gerçures et certaines éruptions de la peau.

2° *L'huile de coco* s'obtient de la même manière et sert aux mêmes applications.

3° *Beurre de palme ou huile de palme.* L'huile de palme est l'expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît en Guinée et en Sénégambie. On fait du savon avec cette huile.

4° *Cire végétale.* La *cire végétale,* la *cire de carnauba,* qu'on retire de certains palmiers au Brésil et aux Indes, sert à la fabrication de bougies dans ces lieux de production.

EXTRACTION DES MATIÈRES GRASSES DE L'ORGANISATION ANIMALE

1670. **Suif.** — On appelle *suif* la graisse que l'on retire des animaux herbivores, comme la graisse des bœufs, des moutons. Le suif tel qu'il vient des abattoirs porte le nom de *suif en branche;* il contient le suif proprement dit et différentes matières membraneuses qui sont les cellules dans lesquelles il est logé.

1671. **Préparation du suif.** — On lave le suif à l'eau fraîche, après l'avoir laissé tremper assez de temps pour que le sang et les parties solubles puissent disparaître, puis on fait fondre le suif dans des chaudières, soit à feu nu, soit au bain-marie ou avec le concours de la vapeur d'eau. La graisse devient liquide, tandis que les parties membraneuses se contractent. On soutire le suif et on lui ajoute 4 à 5 millièmes d'alun avant qu'il se fige, afin de faire déposer les débris membraneux qui ont pu rester en suspension.

Cette méthode est connue sous le nom de *méthode au creton,* parce que les parties membraneuses sont pressées et réunies sous forme de *tourteau* ou de *pain au creton,* pour être livrées comme nourriture aux porcs ou comme engrais à l'agriculture. Cette méthode présente un inconvénient : il y a toujours, dans le suif ainsi préparé, une partie plus ou moins altérée. On a modifié ce procédé en trempant d'abord le suif dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, afin de désagréger les membranes entre lesquelles se trouve le suif proprement dit. On fait fondre ensuite, comme précécemment, la matière à une température de 105° à 110°, puis on coule le suif dans un baquet en y ajoutant un peu d'alun pour lui donner de la fermeté. Le suif ainsi préparé est plus blanc, plus dur; mais, en été, l'acide sulfurique qu'on introduit paraît séparer un principe appelé *oléine,* qui est liquide, de sorte que le suif devient grenu et onctueux.

Ce procédé n'est guère en usage que pour préparer le suif qui sert à la fabrication des bougies.

Dans ces dernières années, M. Evrard a proposé un procédé d'extraction du suif qui paraît moins insalubre que les précédents. Dans une chaudière à double fond on met le suif en nature et on y ajoute une certaine quantité d'eau rendue alcaline par de la soude caustique, puis on fait circuler de la vapeur d'eau entre les deux fonds ; le suif devient liquide, le tissu membraneux se sépare, et la matière grasse vient nager à la surface ; il suffit de la laver ensuite à l'eau chaude après l'avoir maintenue à l'état liquide pendant 7 ou 8 heures pour qu'elle soit limpide.

Le peu d'alcali qu'on ajoute ne sert qu'à enlever les acides odoriférants qui accompagnent toujours le suif.

1672. **Extraction du suif par le sulfure de carbone.** — Depuis quelques temps on a introduit un perfectionnement remarquable dans l'extraction des corps gras. On fait dissoudre la graisse dans le sulfure de carbone, puis par la chaleur on chasse le dissolvant et on obtient la matière grasse épurée.

Ce procédé est appliqué aujourd'hui à l'extraction de la graisse qui existe dans les vieux morceaux de cuir ; dans les linges chargés d'huile, de cambouis, dans la sciure de bois qui a servi au filtrage des huiles.

Anciennement, tous ces résidus étaient perdus ; aujourd'hui, on recueille les chiffons gras de toute nature, on les met en contact avec du sulfure de carbone, puis on chauffe la matière liquide dans un appareil particulier ; le sulfure de carbone se volatilise, on le recueille pour une opération subséquente, on traite le corps gras qui reste par un peu d'acide sulfurique, puis on le fait fondre à l'aide de la vapeur surchauffée. On a ainsi une graisse qui est employée à la fabrication des bougies. On traite de même par le sulfure de carbone les os qui sont employés à la fabrication du phosphore, pour en extraire d'abord la graisse.

Avec ce dissolvant on peut savoir immédiatement quelle est la quantité de corps gras qu'on retire d'une graine quelconque ou d'une matière grasse. C'est ainsi qu'on a pu constater que le maïs renfermait 11 pour cent de graisse.

1673. **Propriétés physiques des corps gras.** — Un corps gras est une substance graissant le papier, insoluble dans l'eau et généralement dans l'alcool. Mis en contact avec de l'oxyde de plomb, il se dédouble en acide gras et abandonne le plus souvent un liquide sirupeux nommé *glycérine*.

Pour constater le fait par l'expérience, on mêle à parties égales du massicot ou de la litharge avec le corps gras, puis on fait bouillir le mélange avec de l'eau. Au bout d'un certain temps, l'oxyde de plomb disparaît, on a une matière solide qui constitue

l'*amplâtre* diaphane des pharmaciens et un liquide. On filtre la matière, la liqueur qui passe contient presque toujours un excès d'oxyde de plomb; on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure, on filtre de nouveau la liqueur, puis on la fait bouillir de manière à la réduire; on a ainsi une dissolution contenant de la glycérine qui est sucrée.

1674. **Composition des corps gras.** — La plupart des graisses provenant des animaux contiennent trois principes immédiats : la *stéarine,* la *margarine* et l'*oléine.* Ces trois corps, dans les réactions chimiques, se comportent comme des combinaisons de *glycérine* et d'un acide gras. Par exemple, la stéarine et la margarine, qui constituent la graisse du mouton et du bœuf, se dédoublent en deux acides gras nommés *acide stéarique* pour la stéarine, et *acide margarique* pour la margarine et en *glycérine.*

L'oléine, qui donne aux graisses le caractère huileux, se dédouble en *glycérine* et en *acide oléique.* Les corps gras ne sont pas des principes immédiats, ce sont des assemblages de principes immédiats. Ainsi, lorsqu'on traite chimiquement le suif du bœuf, on le dédouble en *stéarine*, *margarine* et *oléine.* Les suifs présentent cependant des différences, tous ne contiennent pas les mêmes éléments et dans les mêmes proportions; toutefois les $\frac{9}{10}$ des corps gras peuvent se dédoubler en *glycérine* et en *corps gras acide.*

Dans le beurre, par exemple, on trouve en outre de petites quantités de matières grasses spéciales, appelées *butyrine*, *caprine* et *caproïne,* lesquelles peuvent être considérées comme des combinaisons de *glycérine* et d'*acides butyrique, caprique* et *caproïque.*

Le *blanc de baleine,* traité par l'oxyde de plomb, se transforme en un acide gras appelé *acide éthalique*, qui s'unit à l'oxyde de plomb, et en un autre produit appelé par M. Chevreul *éthal*, qui est un véritable alcool.

Lorsqu'on combine l'huile de ricin avec un alcali, on n'obtient plus la glycérine, mais on a un alcool qu'on retrouve dans l'organisme et qu'on a désigné sous le nom d'*alcool caprylique.*

L'*hircine* est un corps gras qui se dédouble en glycérine et en *acide hircique.* Ces exemples suffisent pour montrer que beaucoup de corps gras peuvent contenir des acides et des composés différents.

1675. **Propriétés chimiques des corps gras.** — L'air agit énergiquement sur un certain nombre de corps gras; quelquefois l'action n'a lieu qu'avec le concours de certains agents. Par exemple, en présence du soleil, certains corps gras exposés à

l'air se résinifient. Lorsqu'on met de l'huile de lin à l'air, il faut deux et même trois mois avant qu'elle se résinifie; mais si, au lieu de laisser agir l'air seul, on ajoute à l'huile de lin un peu d'acide oxalique, une réaction prompte se produit, l'huile de lin devient siccative et blanche. Cette propriété a son application dans l'industrie des toiles peintes. Si l'on veut imprimer, par exemple, un rose, un jaune ou un bleu tendre, en faisant usage d'huile de lin, celle-ci se modifiera à l'air et changera la nuance; mais si l'on a soin d'ajouter à l'avance un peu d'acide oxalique dans l'huile, on produit une espèce de vernis qui ne subit plus d'altération.

Les corps gras se modifient à l'air sous l'action des alcalis; les carbonates de potasse et de soude, les phosphates alcalins, agissent sur eux, comme on peut le remarquer dans la préparation du rouge turc. La chaleur exerce aussi une action très-complexe qui varie selon la nature des corps gras et selon son intensité. Par exemple, quand on distille des corps gras qui contiennent de la glycérine, on donne naissance à des produits volatils, une portion de la glycérine se décompose presque toujours en un liquide huileux volatil appelé *acroléine,* qui est une espèce d'aldéhyde réagissant sur les yeux en excitant le larmoiement.

SAPONIFICATION DES CORPS GRAS

1676. **Historique.** — On donne le nom de *saponification* aux opérations chimiques par lesquelles on transforme un corps gras naturel en *glycérine* et en acides gras.

La saponification des graisses s'effectue soit à l'aide des alcalis, soit à l'aide des acides énergiques, soit même à l'aide de la chaleur seule. Les substances dont on se sert pour saponifier les corps gras sont les oxydes métalliques, les alcalis caustiques ou carbonatés, l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, la vapeur surchauffée.

La saponification ne peut se produire qu'autant qu'il y a de l'eau en présence des corps gras.

Certains chimistes ont considéré les corps gras comme une combinaison d'acides gras anhydres et de glycérine anhydre; mais cette manière de voir n'est pas exacte, parce qu'il y a toujours dans les corps gras un peu d'eau. En effet, lorsqu'on chauffe de la glycérine, elle perd un, deux, trois et même quatre équivalents d'eau.

On a utilisé la propriété qu'ont les corps gras de retenir tou-

jours de l'eau pour les saponifier par la chaleur. En effet, en distillant un corps gras on détruit la glycérine et on obtient un acide gras propre à la fabrication des bougies.

1677. **Savons.** — On appelle savon la combinaison d'un acide gras avec un oxyde métallique.

On distingue deux sortes de savons : les savons à base de potasse ou de soude ou savons solubles, et les savons à base de baryte, de chaux, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cuivre, ou savons insolubles.

Les savons solubles sont ceux qu'on emploie dans l'économie domestique; les savons insolubles, au contraire, sont ceux dont on veut retirer l'acide gras pour en faire des bougies.

On a donné le nom d'*emplâtres* aux savons formés par un corps gras et l'oxyde de plomb.

1678. **Fabrication des bougies.** — Pour faire les bougies stéariques, on fond, sous l'action de la vapeur d'eau, du suif dans une grande cuve de bois revêtue de plomb à l'intérieur, puis on ajoute de la chaux et on agite le mélange; après sept à huit heures de réaction, on soutire la partie liquide qui contient la glycérine, on recueille alors une masse solide appelée *savon de chaux*. On la lave à grande eau pour en extraire l'excès de glycérine.

Cela fait, on pulvérise le savon, on le met dans une cuve doublée de plomb, avec de l'acide sulfurique, pour enlever la chaux. Après trois heures environ de contact, le sulfate de chaux qui s'est formé se dépose, et les acides gras, devenus libres, surnagent. On reprend ces acides, on les introduit dans une autre cuve chauffée à la vapeur, on y ajoute un peu d'acide sulfurique pour enlever les dernières traces de chaux, puis on lave les acides gras à l'eau chaude, enfin on fait couler les acides gras dans des moules de fer-blanc où ils cristallisent en se refroidissant. Après ces opérations, on enveloppe les acides gras de tissus de laine et on les soumet à l'action d'une presse hydraulique pour en séparer l'acide oléique qui coule comme de l'huile. Le résidu solide, appelé *tourteau*, est un composé d'acide stéarique et d'acide margarique. On le lave de nouveau convenablement, on le fond et on le coule dans des moules propres à la confection des bougies. Seulement, au centre on suspend des mèches tressées qui ont été préalablement trempées dans une dissolution d'acide borique, à l'effet de vitrifier les cendres des mèches et par suite de les empêcher de salir les bougies.

Actuellement, dans plusieurs fabriques, et particulièrement dans celle de M. de Milly, on traite immédiatement par l'acide sulfurique à 66° les suifs et les graisses communes telles que celles provenant

des eaux savonneuses du graissage et du dégraissage des laines par l'huile de palme ou toute autre. On obtient ainsi une masse noire qu'on soumet à la presse hydraulique. Cette première pression décolore déjà considérablement la matière grasse, qui prend une teinte gris-jaunâtre assez peu foncée. On presse une seconde fois la masse, qui se purge tout à fait de l'acide oléique et devient blanche, d'une blancheur éblouissante, pouvant servir immédiatement à la fabrication des bougies. Ordinairement on distille les acides gras, lorsqu'ils ont été traités par l'acide sulfurique, au milieu de la vapeur d'eau surchauffée; l'acide sulfurique détruit les matières étrangères, les transforme en résidu charbonneux et en produits solubles. On lave alors les corps gras à grande eau, puis on les fond sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée, sous une pression inférieure à la pression atmosphérique. Les acides gras distillent, on les recueille, on les comprime et on en fait des bougies. Souvent, pour masquer la couleur jaunâtre des graisses communes, on recouvre les bougies faites avec elles d'une légère couche d'acide stéarique mêlé d'un peu de cire.

Depuis quelque temps, dans certaines fabriques, on fond la graisse avec de l'eau légèrement chargée de soude, et on la chauffe sous une pression de 14 à 15 atmosphères, en agitant le mélange mécaniquement. Ce procédé a l'avantage de saponifier complétement les acides gras, mais il est dangereux à cause des explosions.

1679. **Causes d'accélération de la saponification.** — La saponification par les alcalis ne s'effectue pas aussi bien lorsqu'on fait usage d'alcali carbonaté que lorsqu'on emploie des alcalis caustiques. La pression, pendant la saponification, est aussi une cause de succès. Par exemple, quand on chauffe un corps gras avec une dissolution d'un carbonate alcalin, on peut mettre beaucoup de temps à produire la saponification. Mais si l'on se sert d'un appareil autoclave, on saponifie le corps gras très-rapidement.

1680. **Fabrication des savons proprement dits.** — La préparation des savons repose sur la précipitation de la solution de savon à l'état insoluble. On effectue cette précipitation en ajoutant à la solution chaude du sel marin du sulfate de soude ou des carbonates de potasse ou de soude. Par le refroidissement, le savon vient à la surface et on le recueille.

Pour faire le savon, on commence par préparer une lessive caustique. Pour cela, on dissout dans de l'eau du carbonate de soude à l'état de cristaux de soude, puis on y ajoute un peu plus de la moitié de chaux éteinte, et on fait barboter dans le mélange

de la vapeur d'eau. Au bout de 15 à 20 minutes, on a la solution de soude caustique. On chauffe dans une chaudière la liqueur alcaline, et on y ajoute peu à peu de l'huile d'olive ou toute autre, puis on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que la liqueur ait une densité de 1,15 à 1,20 environ.

Pour précipiter plus facilement le savon, on introduit en dernier lieu une lessive chargée de sel marin; le savon, insoluble dans le sel marin, se rassemble en grumeaux à la surface du liquide; on soutire la lessive, et on obtient pour résidu le savon brut coloré en bleu foncé presque noir, par suite de l'alumine, de l'oxyde de fer et des autres impuretés qui existent dans la soude. Il suffit alors de le mettre dans des moules.

1681. **Savon marbré, savon blanc, savon noir.** — Quand on veut un savon marbré, on ajoute, au moment de sa solidification, une petite quantité de lessive, et on refroidit brusquement la matière. On empêche ainsi le savon d'alumine ferrugineux de se séparer de la pâte, par suite on produit dans le savon de larges veines bleuâtres appelées *marbrures*. Un savon marbré est préféré au savon blanc parce qu'il retient moins d'eau. En général, on ne peut marbrer un savon que lorsqu'il ne contient pas plus de 30 pour cent d'eau.

Pour faire un *savon blanc* avec le savon brut, on le délaye dans une lessive faible, chauffée à une température modérée, on laisse ensuite refroidir lentement le mélange. Le savon contenant de l'alumine et de l'oxyde de fer étant insoluble, se précipite le premier, la pâte devenue blanche est ensuite coulée dans des moules.

Le savon noir ou verdâtre est un savon mou qu'on prépare principalement dans le nord de la France. Les savons mous se fabriquent avec la potasse et avec les huiles de chènevis, de lin, d'œillette ou de colza. Un savon mou contient toujours un excès d'alcali et une proportion d'eau variable.

1682. **Distinction des savons mous et des savons durs.** — Les savons durs sont toujours à base de soude; les savons mous, au contraire, sont à base de potasse; on y mêle un peu de soude, selon le degré de mollesse ou de dureté qu'on veut leur donner. Les savons de toilette sont faits le plus ordinairement avec de la soude et de l'huile d'olive ou de palme. On ajoute, au moment de la coulée, un peu d'une huile aromatique.

On rend un savon transparent en dissolvant dans l'alcool un savon bien desséché, on coule ensuite la masse chaude et limpide dans des moules. Après le refroidissement, le savon est transparent.

1683. **Inconvénient des savons mal préparés.** — Quand un savon est brun, souvent il contient des sulfites et des hyposulfites provenant de la soude. Dans les apprêts, la présence du soufre venant du savon peut être la cause d'accident. En effet, on fait souvent usage dans les apprêts de sels de plomb qui noircissent au contact des sulfures. La vapeur d'eau employée à la préparation des savons peut aussi entraîner des parcelles de cuivre arrachées aux chaudières. Ce cuivre, en présence des sulfites et des hyposulfites, se change en sulfure et réagit, dans les lessives, sur les étoffes dont la chaîne peut avoir été encollée avec de la colle faite dans des vases de plomb. En général, toutes les fois qu'un savon contient du soufre, il produit des colorations qui nuisent à certains tissus. Ordinairement on constate qu'il y a du soufre dans un savon, en le frottant sur du papier recouvert d'acétate de plomb, le papier noircit.

1684. **Analyse d'un savon.** — Autrefois on fraudait certains savons avec du sulfate de baryte. Ces savons faisaient fonction de brosse ; on a fait aussi des savons appelés *savons d'ivoire,* qui étaient un mélange de savon et d'os pulvérisé. On a essayé de fabriquer des savons avec l'huile de coco, parce que cette huile a la propriété de se charger d'une grande quantité de sel marin, ce qui était la cause de fraude.

Pour reconnaître si un savon renferme des matières insolubles, on en pèse de 5 à 10 grammes que l'on met dans de l'alcool, le savon se dissout, tandis que la matière insoluble se dépose. Le chlorure de sodium est peu soluble dans l'alcool, il suffit alors d'incinérer la matière et d'en constater la nature.

Lorsqu'on veut savoir la quantité d'eau contenue dans un savon, on en pèse un morceau et on le dessèche à l'étuve. La différence de poids, avant et après l'expérience, indique le poids de l'eau. On reconnaît le poids du corps gras de la manière suivante : dans une capsule on dissout 10 grammes, par exemple, de savon avec de l'eau, puis on y ajoute 5 grammes de cire, et on introduit une quantité d'acide suffisante pour décomposer le savon ; l'huile se sépare, s'unit à la cire et vient à la surface avec tout le corps gras, on recueille le magma, on le dessèche et on le pèse. En défalquant le poids de la cire, on a celui du corps gras.

Quant à la quantité d'alcali, on la détermine par un essai alcalimétrique.

1685. **Usages des savons et des huiles grasses.** — Les savons ordinaires servent au blanchiment des fibres végétales et animales. Quand on veut un savon plus énergique, on ajoute souvent un peu de résine avec le corps gras. On produit avec les

savons de résine un blanc plus parfait, on en fait usage pour rendre le papier imperméable, pour apprêter les toiles, les calicots et les étoffes qui ont besoin de moelleux. Un savon ne dégraisse bien qu'autant qu'il contient un corps gras analogue à celui qu'on veut enlever. Par exemple, pour faire disparaître le cambouis, on humecte le tissu d'un peu de graisse avant de le mettre en contact avec le savon.

Les huiles sont employées, selon leur nature, dans l'économie domestique, à l'éclairage, au graissage des machines, au graissage des laines et à la préparation des mordants pour fixer la teinture sur les fibres végétales.

Dans la teinture du rouge turc et dans l'impression, on fait quelquefois usage d'une huile appelée *huile tournante,* qui est de l'huile d'olive de troisième expression, ayant subi une fermentation. On l'obtient en mêlant de l'huile d'olive avec du jaune d'œuf. Cette huile est ainsi nommée parce qu'agitée avec du carbonate de soude elle fait un *bain blanc* qui peut se délayer dans de l'eau. Les teinturiers s'en servent pour mordancer le coton et donner du relief à certaines couleurs.

ACIDES GRAS

Les principaux acides gras sont l'*acide stéarique,* l'*acide margarique* et l'*acide oléique.*

ACIDE STÉARIQUE ($C^{68}H^{66}O^{5},2HO$)

1686. **Préparation.** — Dans les arts, on prépare l'acide stéarique en décomposant les corps gras, lors de la saponification, par un acide. Dans les laboratoires, on saponifie la stéarine par la potasse, puis on décompose le stéarate alcalin par un acide. L'acide stéarique, insoluble dans l'eau, se précipite; on le lave, et on le dissout dans l'alcool pour le faire cristalliser par évaporation.

1687. **Propriétés.** — L'acide stéarique est blanc; il cristallise par fusion en aiguilles brillantes; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 70° et brûle avec une flamme blanche.

1688. **Usages de l'acide stéarique.** — L'acide stéarique sert pour la fabrication des bougies stéariques et des savons.

ACIDE MARGARIQUE ($C^{68}H^{66}O^{6},2HO$)

1689. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on obtient l'acide margarique en traitant l'acide stéarique par l'acide azotique à 32° Baumé; on a des cristaux qu'on dissout dans l'alcool pour les purifier, et qu'on fait cristalliser ensuite.

1690. **Propriétés.** — L'acide margarique ressemble à l'acide stéarique; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à 60°.

1691. **Usages de l'acide margarique.** — Cet acide, à l'état isolé, n'a pas d'usage; il fait toujours partie des composés dans lesquels entre l'acide stéarique.

ACIDE OLÉIQUE ($C^{36}H^{33}O^{3},HO$)

1692. **Préparation.** — Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient indirectement l'acide oléique : on traite le suif par la chaux, on fait ainsi un savon calcaire qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne les acides gras. En comprimant ces acides, il en sort un liquide mêlé d'un peu d'acide stéarique, qu'on place dans un lieu froid; au bout d'un certain temps, il se forme un dépôt et un liquide qu'on sépare. C'est ce liquide qui est livré au commerce sous le nom d'*acide oléique*.

On pourrait le retirer des huiles d'olive et autres, en les saponifiant par la potasse et en les traitant par un acide.

1693. **Propriétés.** — L'acide oléique est un liquide incolore, sans odeur et sans saveur. Insoluble dans l'eau, il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. C'est un dissolvant des matières grasses; il cristallise au-dessous de 12°. Par la distillation, il produit l'acide sébacique; la chaleur le décompose.

1694. **Usages de l'acide oléique.** — L'acide oléique est employé à la fabrication des savons; il sert aussi au foulage des laines, on le préfère même pour cette opération aux huiles, parce qu'étant soluble dans le carbonate de soude, on peut l'enlever en totalité à l'aide d'une dissolution de ce sel.

GLYCÉRINE ($C^{6}H^{7}O^{5},HO$)

1695. **Historique.** — La glycérine, appelée aussi *principe doux*

des huiles, à cause de sa saveur sucrée, a été découverte par Scheele et étudiée par M. Chevreul, puis, dans ces dernières années, par M. Berthelot.

1696. **Préparation.** — La glycérine est un liquide que l'on trouve en quantité considérable dans les eaux de lavage qui ont servi à la saponification des corps gras pour la fabrication des bougies et des savons. Il suffit de filtrer la solution aqueuse, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique, pour rendre la chaux insoluble, et de faire évaporer convenablement la liqueur.

1697. **Propriétés de la glycérine.** — La glycérine est un liquide sirupeux et incolore, d'une saveur sucrée, sans odeur. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et très-peu dans l'éther. Sa densité est 2,28. Par la distillation, elle se décompose en donnant naissance à un liquide huileux volatil appelé *acroléine,* d'une odeur désagréable, affectant les yeux, qui se produit aussi dans la distillation des corps gras neutres. La glycérine combinée avec l'acide azotique forme un liquide très-explosif et très-dangereux.

1698. **Constitution de la glycérine.** — On peut regarder la glycérine comme l'alcool des corps gras. L'acroléine est de la glycérine moins quatre équivalents d'eau, on la considère comme l'éther de l'*alcool glycérique* ou de la *glycérine.* Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que si l'on traite l'acroléine par l'acide sulfurique, il y a élévation de température et production d'un acide vinique appelé *acide sulfoglycérique.* Chauffée avec de la potasse, la glycérine dégage de l'hydrogène et se change en acétate et en formiate de potasse.

1699. **Usages de la glycérine.** — La glycérine a été utilisée, dans ces dernières années, pour rendre hygroscopique l'empois dont on se sert pour l'encollage des fils qui entrent dans le tissage. Autrefois, les ouvriers tisserands étaient obligés de travailler dans les caves, parce que leur empois se desséchait trop vite. En y faisant entrer convenablement la glycérine on évite cet inconvénient. En médecine, la glycérine est employée comme antiseptique dans le pansement des plaies, on en fait aussi du savon. Mêlée à de l'huile d'olive, la glycérine sert à graisser économiquement les laines lorsqu'on les file. On fait entrer aujourd'hui la glycérine dans les cosmétiques, à cause de sa propriété hygroscopique. En combinaison avec l'acide azotique, on l'a employée pour faire sauter les mines.

CIRE ANIMALE

1700. **Historique.** — La cire des abeilles est une espèce d'huile fixe qui forme la partie solide des alvéoles des abeilles. Pour l'obtenir, on enlève le miel qui remplit les alvéoles par la compression, puis on fond la cire à l'eau chaude, et on la lave à l'eau froide, on l'expose ensuite à l'air, afin d'enlever par la lumière solaire la couleur jaune qui la colore et l'odeur qui la caractérise. On blanchit quelquefois la cire par le chlore, mais il se forme alors des composés chlorés qui nuisent dans les applications de la cire.

La cire des abeilles est soluble en partie dans l'alcool; mais elle l'est en totalité dans les huiles essentielles et dans le sulfure de carbone.

1701. **Usages de la cire.** — On se sert de la cire pour faire des bougies, pour composer les différents encaustiques en usage dans l'économie domestique. Mêlée avec de l'huile grasse, elle forme le cérat des pharmaciens. Dans l'impression, on l'emploie pour réserve.

Il existe quelques cires végétales connues sous les noms de *cire du Japon, cire de carnauba;* elles proviennent de palmiers et sont utilisées spécialement comme bougies.

MATIÈRES ANIMALES

1702. **Sang.** — Considéré au point de vue chimique, le sang est le liquide nourricier des animaux; c'est le réceptacle de tout ce qui entre dans l'économie animale. On y trouve en effet tous les éléments de nos organes. On y rencontre des gaz. Pour le prouver, il suffit de prendre du sang d'un mammifère et d'y introduire de l'oxygène, il prendra la couleur rose du sang artériel; au contraire, si l'on met le sang en contact avec de l'acide carbonique, il devient noir comme le sang veineux. Quand le sang a une couleur intermédiaire entre la couleur rutilante et la couleur noire, c'est qu'il renferme à la fois de l'oxygène et de l'acide carbonique. On conclut de là que le sang rouge contient de l'oxygène, et que le sang noir est saturé d'acide carbonique. On constate, en effet, que quand le sang arrive dans les vaisseaux capillaires, il sent l'acide carbonique.

1703. **Composition du sang.** — Lorsqu'on laisse reposer dans

un vase du sang de bœuf, par exemple, il se sépare en deux parties distinctes, l'une solide, appelée *caillot*, l'autre liquide, nommée *sérum*.

Le caillot est une matière molle, élastique, de couleur rouge, contenant de la *fibrine*, de l'*albumine* et de l'*hématosine*, qui est la partie colorante du sang.

1704. **Fibrine.** — La fibrine est une substance analogue à la fibrine du blé, qu'on désigne sous le nom de *gluten*. Pour l'obtenir, on fouette le sang dans un vase avec un balai de chiendent; la fibrine se fixe au chiendent, il suffit ensuite de la laver à grande eau pour qu'elle devienne blanche. Lorsqu'on veut la purifier, on la traite par un mélange d'alcool et d'éther qui enlève la matière grasse.

1705. **Propriétés de la fibrine.** — La fibrine est blanche; elle n'a ni odeur ni saveur; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais elle est soluble dans l'acide chlorhydrique, et se colore alors, avec le temps, en bleu violacé. Cette propriété n'est pas caractéristique. La fibrine se dissout dans la potasse et la soude, mais elle s'altère dans ces dissolvants. On ne peut pas déterminer l'équivalent de la fibrine, parce qu'elle ne se combine pas avec les bases. Son principal caractère, c'est d'être insoluble dans les dissolvants ordinaires.

1706. **Globules du sang.** — Le sang contient des corpuscules formés d'albumine et d'hématosine, qu'on nomme *globules* du sang. Ces globules constituent avec le réseau de fibrine le *caillot*. Pour isoler les globules, on verse du sang frais dans une dissolution concentrée de sulfate de soude, on filtre le liquide qui passe limpide et presque incolore. Les globules du sang se trouvent coagulés; ils se précipitent comme matière insoluble et restent sur le filtre. Si on lavait ces globules avec de l'eau, le sulfate de soude qui les emprisonne se dissolvant, ils passeraient à travers le filtre. Quand on veut avoir les globules dépouillés de sulfate de soude, on cuit les globules à 100° sur le papier à filtre, puis on lave la matière jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le nitrate de baryte. Les globules du sang sont complexes; ils renferment de la fibrine, de l'albumine, de l'hématosine et des sels.

1707. **Hématosine.** — La matière colorante du sang contient du fer; calcinée, elle laisse une cendre qui a de 6 à 7 pour cent de fer. Ce résultat ne prouve pas qu'il y ait beaucoup de fer dans les globules du sang; il existe au contraire peu de fer dans le sang, car il est très-difficile d'en déceler la présence par les réactifs ordinaires, il faut détruire l'hématosine pour le trouver.

1708. **Sérum.** — Le sérum est un liquide jaunâtre visqueux, composé d'albumine, caractérisé par la propriété de se coaguler par la chaleur comme le blanc d'œuf. Par exemple, quand on chauffe dans un tube du sérum, à la température de 70° à 80° il devient solide, même avec de l'eau. C'est cette propriété qui a fait conclure à l'identité de l'albumine du sang et du blanc d'œuf. En résumé, les principaux produits du sang sont la fibrine, l'albumine et l'hématosine. Le sang contient en outre une foule de sels à base minérale. Par exemple, on y trouve des sels de potasse, de soude, du chlorure de sodium, des matières grasses, des phosphates, en un mot on y décèle la présence de toutes les substances absorbées.

1709. **Usages de l'albumine du sang.** — L'albumine du sang est employée dans l'impression pour fixer les couleurs. Quand on veut l'obtenir, on agite le sang, la fibrine solide se sépare, on ajoute ensuite un peu de sel qui coagule la matière colorante, on filtre la liqueur, puis on la porte à la température de 50° environ afin de la dessécher. Pour s'en servir il suffit de la broyer et de la mêler avec de l'eau.

Pendant un certain temps on fit un usage si considérable du blanc d'œuf et de l'albumine du sang pour les impressions, qu'on fut forcé de chercher à les remplacer par le fromage et le gluten, qui, à la rigueur, peuvent en tenir la place.

LAIT

1710. **Historique.** — Le lait est un liquide sécrété par certaines glandes des mammifères; il constitue un des aliments qui s'assimilent le mieux. Le lait est à peu près le même dans tous les animaux, la différence n'existe que dans les proportions des éléments. Dans tous les laits on trouve de l'eau, du beurre, du fromage (albumine) et de la lactine ou sucre de lait. L'arome échappe à l'analyse.

Quand on abandonne dans une éprouvette ou dans un vase du lait pendant un certain temps, peu à peu le beurre se rassemble en globules à la surface sous forme de *crème*. C'est à cause de cela que l'on dit : la *crème monte*. En dessous, on a un liquide translucide, et au fond un dépôt blanc.

Si le lait n'a été exposé à l'air que 24 heures, il se forme seulement deux zones, l'une constituant la crème ou le beurre, et le liquide ou le lait écrémé. Si le lait est abandonné à l'air plus

longtemps, il se fait trois zones : le beurre à la surface, le liquide, puis le fromage ou le *lait caillé.*

1711. **Propriétés du lait.** — Le lait est d'abord alcalin; mais sous l'influence de l'air, il s'y développe un acide appelé *acide lactique,* qui coagule le caséum comme le feraient tous les acides.

La matière grasse qui est dans le lait n'est pas en dissolution, elle est seulement en émulsion. Au microscope, en effet, on voit une foule de bulles de beurre répandues dans tout le liquide. C'est même un moyen de reconnaître si un lait est normal ou s'il a été écrémé.

Dans le lait, l'albumine, le caséum, la lactine sont en dissolution, le beurre seul ne l'est pas.

Le lait contient toujours de l'eau, mais la proportion peut varier selon l'origine. Par exemple, le lait d'ânesse est plus aqueux que le lait de vache, c'est même à cause de cela qu'on en donne aux enfants délicats. Il se digère plus vite. Le lait de femme est moins riche encore que celui-là. Le lait de jument a beaucoup moins de beurre que le lait ordinaire, le beurre est remplacé par du sucre de lait. C'est aussi à cause de cette propriété que les Tartares font une liqueur avec lui.

1712. **Analyse du lait.** — On analyse le lait soit par *élimination,* soit par *titrage;* mais le premier procédé est plus exact.

Méthode de M. Boussingault. On pèse 10 centimètres cubes de lait, par exemple, on l'agite de manière à le rendre homogène, puis on chauffe ce lait dans une capsule au bain-marie jusqu'à évaporation complète. La dessiccation dure plusieurs heures. Si l'on a pesé à l'avance le lait et si on le pèse après l'évaporation, la différence de poids indiquera le poids de l'eau contenue. On pèse ensuite la capsule avec le résidu, puis on retranche de la pesée le poids de la capsule : on a le poids de la matière sèche. On détache celle-ci, qui est adhérente à la capsule, avec une cuiller de fer ou de platine, ensuite on l'introduit dans un vase à large ouverture pour éviter toute perte, on lave la capsule à l'éther, on mêle ensuite le tout avec de l'éther, et on abandonne la matière à elle-même pendant un certain temps. La matière grasse se dissout dans l'éther, on filtre la liqueur. Ce qui reste sur le filtre représente le poids de la lactine, du caséum et de l'albumine. Ce qui passe en dissolution est le beurre; on fait évaporer l'éther, on a le poids du beurre. On pèse le résidu qui est sur le filtre et on le lave à l'eau tiède pour enlever la lactine. On laisse digérer la dissolution pendant quelque temps, on l'agite et on la filtre. Ce qui reste sur le filtre ne contient plus ni beurre ni lactine. On le pèse; par différence, on a le poids de la lactine en dissolution

dans l'eau. Sur le filtre restent alors le caséum et l'albumine. On brûle ce résidu dans une capsule de porcelaine et on s'arrête quand la cendre est blanche.

Comme contrôle, il est bon de brûler 10 centimètres cubes de lait, le résidu indique non-seulement le poids du caséum et de l'albumine, mais celui de tous les corps enlevés par les dissolvants. Dans le beurre, en effet, il existe une foule de substances qui échappent à l'analyse. Par exemple, dans le lait de brebis, il existe des traces d'acide hircique qu'on ne peut doser.

Cette méthode n'est exacte qu'autant que les matières sont suffisamment desséchées; elle doit toujours être contrôlée.

Dans une analyse de lait de chienne faite autrefois par MM. Dumas et Boussingault, on ne trouvait pas de lactine ou de sucre de lait, mais on constatait toujours la présence d'une matière azotée. Ce ne fut qu'après avoir nourri l'animal de végétaux que les expérimentateurs eurent du sucre de lait, ce qui prouve, comme ils l'ont dit, la nécessité d'un contrôle.

En moyenne, sur 100 parties en poids, M. Boussingault, d'après une série d'analyses, trouva :

	CASÉUM et phosphate de chaux.	BEURRE	SUCRE de lait.	MATIÈRES sèches.
	—	—	—	—
Lait de vache	4,8	3,5	5,1	13.4
Lait de brebis	6,5	8,3	6,5	21,3
Lait d'ânesse	1,7	1,4	6.4	9,5
Lait de femme	3,1	3,4	4 3	18,8
Lait de chienne nourrie au pain	12,2	6,8	5	24

Quand on analyse les cendres du lait, on trouve comme substances minérales des phosphates de chaux, de magnésie, de fer, des chlorures alcalins et des alcalis.

1713. **Usages du lait.** — Le lait peut être considéré comme l'aliment type. Quelle que soit la nourriture que l'on prenne, on a toujours les éléments du lait. En effet lorsqu'on mange de la viande, on incorpore des matières grasses, des substances azotées, du phosphate de chaux; lorsqu'on prend du pain, on introduit de l'amidon et par suite du sucre dans l'économie animale. Or ces

matières se retrouvent dans le lait, la matière grasse est représentée par le beurre; l'amidon, par le sucre de lait; l'albumine, le caséum, par la matière azotée, c'est-à-dire la viande; le phosphate de chaux qui existe dans le lait se retrouve dans la viande, il est nécessaire à la constitution des os. Le lait est donc un des aliments les meilleurs. Le bon marché dépend du lieu de production. Il y a un inconvénient à transporter le lait. En effet, sur 100 kilogrammes de lait on trouve jusqu'à 87 kilogrammes d'eau. C'est pour éviter le transport de cette eau que l'on fabrique du beurre et des fromages.

1714. **Beurre.** — Il y a une différence entre le beurre et la matière grasse ordinaire. En effet, quand on met une matière grasse en fusion dans de l'eau, elle vient à la surface. Il n'en est pas ainsi du beurre; quoique le lait ne contienne que 4 à 5 pour cent de beurre, après l'ébullition on ne le voit pas s'élever à la surface. La chimie n'explique pas encore cette différence.

Pour extraire le beurre, il faut exciter un frottement des globules de beurre les uns contre les autres. Les globules semblent alors se souder entre eux. Voici l'opération : on commence par traire les vaches, puis on abandonne le lait à lui-même, dans un lieu frais, pendant un certain temps; la crème monte à la surface; on écrème le lait. Lorsqu'on a une quantité suffisante de crème, on l'introduit dans un appareil appelé *baratte,* dans lequel on agite la crème pour rassembler le beurre. La baratte varie selon les pays : on emploie encore avec succès un tonneau que l'on fait tourner plus ou moins lentement après y avoir introduit la crème. Au bout d'une heure environ, le beurre se rassemble, on le recueille et on le lave.

La température joue un grand rôle dans le rassemblement du beurre. Lorsque la crème est à la température de 12° à 15°, on a du beurre en quelques instants; mais si la crème était à 18°, on n'aurait pas de beurre. En été, le lait s'aigrit vite; en hiver, si la crème est à une température trop basse, elle ne donne pas de beurre ou elle n'en fait que difficilement.

Pour avoir un bon beurre il faut le laver d'abord lentement, afin d'enlever le petit-lait qui reste interposé entre les globules, et ensuite très-rapidement. Lorsque le beurre sent, c'est qu'il contient du lait de beurre.

1715. **Falsification du lait.** — On a prétendu qu'on avait falsifié autrefois du lait avec de la cervelle de veau qu'on émulsionnait dans du lait. Le fait est contesté avec juste raison. Au microscope, on verrait très-facilement les lambeaux de tissu cellulaire dans les gouttes de lait.

A une certaine époque, on a falsifié le lait avec de la terre de pipe; mais il suffit d'évaporer du lait jusqu'à brûler les matières sèches pour voir si dans le résidu il y a de l'argile et de la silice. Le plus ordinairement on falsifie le lait en y ajoutant de l'eau ou en l'écrémant. Pour s'en rendre compte, il suffit d'évaporer un poids donné de lait et de le peser après l'évaporation. Lorsqu'on a écrémé le lait, on a moins de matières sèches, par suite, en traitant la matière sèche par l'éther, on a moins de beurre. Quand un lait est bon, il donne toujours 4 pour cent environ de beurre et 13 pour cent de résidu sec. Un lait falsifié peut contenir jusqu'à 34 pour cent d'eau. En été, le lait tourne facilement, il se caille. Pour éviter cet inconvénient, on introduit souvent dans le lait 2 grammes de bicarbonate de soude par litre de lait, sous le nom de *conservateur,* parce que le lait ainsi falsifié peut être transporté sans se décomposer. Ce lait est très-alcalin, il bleuit fortement le tournesol, tandis que le lait normal ne le bleuit que faiblement. Pour le constater, on évapore le lait et on incinère le résidu. S'il y a une matière alcaline qui bleuisse le tournesol et qui fasse effervescence au contact des acides, on pourra être certain de l'addition d'un sel alcalin, il suffira d'en constater les propriétés.

FROMAGES

1716. **Préparation.** — Les fromages se font particulièrement dans les pays d'herbage comme en Hollande, en Suisse, où le lait est très-abondant.

Pour faire du fromage, on met dans du lait une très-petite quantité de *présure* (1) et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures; le lait se caille, il suffit de l'égoutter dans une toile à claire voie, l'eau passe et le fromage reste.

1717. **Variétés de fromages.** — On distingue deux sortes de fromages : les fromages *maigres* et les fromages *gras.* Les fromages maigres sont faits avec du lait écrémé, et les fromages gras avec du lait naturel.

On divise encore les fromages en fromages *cuits* et en fromage non *cuits* ou *crus.* Les fromages cuits sont ceux qui ont été chauffés à une température de 70° à 80° après avoir été comprimés.

(1) La présure est faite avec des estomacs de veau; on les met macérer avec du sel, puis on les dessèche. Pour les besoins, on en coupe un petit morceau qu'on dissout dans un peu d'eau.

Tels sont les fromages de Gruyère, de Hollande, de Parmesan, de Chester. Les fromages non cuits sont les fromages ordinaires.

1718. **Usages du fromage.** — Les fromages servent principalement à l'alimentation. Dans l'impression on épaissit certaines couleurs avec le fromage blanc. En Suisse, on fabrique du sucre de lait avec le petit-lait provenant des fromages.

1719. **Œufs.** — Les œufs sont composés de deux parties : le blanc d'œuf ou l'*albumine,* et le jaune d'œuf.

1720. **Usages des œufs.** — Outre leurs usages journaliers dans l'alimentation, les œufs ont deux emplois importants dans l'industrie.

Le blanc d'œuf ou l'albumine sert à épaissir les couleurs. C'est en 1829 qu'on commença à mêler du charbon en poudre avec du blanc d'œuf pour faire des gris sur tissus. Plus tard on s'est servi, à cause du bon marché, de l'albumine du sang. Il y a des pays, comme en Egypte, où l'on élève des poules pour avoir du blanc d'œuf nécessaire à l'impression et du jaune d'œuf pour dégraisser les peaux de gants dans la chamoiserie. On dessèche l'albumine au soleil ou autrement, et on le dissout ensuite selon les besoins. L'albumine est aussi un contre-poison des acides forts et des sels de mercure. Les jaunes d'œuf sont utilisés dans la pâtisserie commune et dans la fabrication de l'huile tournante.

GÉLATINE

1721. **Historique.** — Quand on fait bouillir dans de l'eau de la peaux, des cartilages, de la corne, on finit par les dissoudre complétement, on obtient un liquide visqueux qui se prend en gelée par le refroidissement. On a donné le nom de *gélatine* à toutes ces matières rendues solubles par une ébullition prolongée. Au point de vue chimique, on admet deux sortes de gélatines : l'une qui serait produite par les peaux, les membranes des intestins, les tendons : elle constitue la *gélatine* proprement dite ; l'autre appelée *chondrine,* qui serait fournie par la matière cartilagineuse. Dans l'industrie, on ne fait aucune distinction, on donne à ces matières le nom de *gélatine* et de *colle forte*, selon leur degré de transparence et de pureté.

1722. **Préparation de la colle forte.** — On commence par mettre dans un lait de chaux les rognures de cuir, les tendons, les cornes, les débris de peaux ; on les y laisse pendant 15 à 20 jours, puis on les sèche. Par cette opération préliminaire on

empêche la putréfaction de ces matières animales. Lorsqu'on veut s'en servir, on les lave à l'eau, la chaux s'en va et la matière se gonfle. On fait bouillir ensuite dans une chaudière, avec de l'eau, tous ces débris, et on arrête l'opération quand une portion de la liqueur puisée dans la chaudière se prend en masse par le refroidissement. On décante le liquide dans une autre chaudière qu'on porte à l'ébullition. Après quelques heures, on verse la matière dans des moules de bois de sapin. Dès que la colle est prise, on la fait sécher à l'air, puis on détache les pains de gélatine, on les découpe en plaques minces à l'aide de fils de laiton, on les étend sur des filets pour les sécher. C'est à cause de cette opération que la colle de Flandre ou la colle de Givet porte les empreintes des filets.

1723. **Préparation de la gélatine.** — Pour extraire la gélatine des os on emploie plusieurs procédés. On peut soumettre les os à l'action de la vapeur, dans une marmite autoclave, sous une haute pression. Une grande partie de la gélatine se dissout dans l'eau ; les os qui restent servent à la fabrication du noir animal. Si l'on veut une gélatine qui n'ait point de goût, on évite la présence des os de mouton ou de cochon, et on emploie de préférence les os de bœuf et de vache ; mais on perd ainsi un peu de gélatine. On obtient beaucoup plus de gélatine par le procédé suivant : on écrase les os entre deux cylindres, puis on les fait bouillir avec de l'eau pour en extraire la graisse, ou bien, comme cela se pratique aujourd'hui dans quelques fabriques, on met les os dans du sulfure de carbone qui dissout la graisse, on la sépare. Cela fait, on introduit les os dans de l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre les sels calcaires, puis on lave les os afin de ne pas laisser trace d'acide, ensuite on fait bouillir les os dans une chaudière de fonte ou de cuivre, comme précédemment.

La *colle de poisson,* qu'on appelle *ichthyocolle*, s'obtient avec la vessie natatoire des esturgeons ; on sèche ces vessies et on les fait bouillir avec de l'eau.

La *colle à bouche* est de la gélatine dans laquelle on a introduit un peu de sucre et de gomme arabique.

1724. **Propriétés de la gélatine.** — La gélatine est caractérisée par la propriété suivante : une dissolution de noix de galle ou de tannin versée dans de la gélatine la coagule ; elle produit un composé imputrescible. C'est sur cette propriété qu'est fondé le tannage. La gélatine est incolore et transparente lorsqu'elle est pure ; l'eau chaude la dissout, l'eau froide ne fait que la gonfler ; elle est insoluble dans l'alcool.

1725. **Altérations de la gélatine.** — La gélatine peut subir

une fermentation lorsqu'elle a été dissoute, on en prévient l'altération en y ajoutant un peu de chlorure de zinc, qui sert à la conserver. Quand on chauffe directement, dans une chaudière de cuivre, des matières animales propres à faire de la gélatine, on peut engendrer du vert-de-gris qui se mêle à la dissolution ; de même, quand on fait arriver dans la chaudière de la vapeur d'eau par des tuyaux de plomb, on peut introduire du plomb dans la gélatine, comme lorsqu'on la conserve dans des vases vernissés avec un sel de plomb.

Pour reconnaître si une gélatine contient du plomb ou du cuivre, on en fait brûler quelques grammes dans une capsule de porcelaine, puis on y ajoute de l'acide azotique qui dissout la matière, et on verse dessus de l'hydrogène sulfuré, qui colore la liqueur en noir s'il y a du plomb ou du cuivre. On constate ensuite les caractères particuliers de ces deux métaux.

Ces accidents de fabrication sont nécessaires à connaître, parce que la gélatine servant dans le tissage peut être la cause, lors du blanchiment d'un tissu, de certains défauts. Par exemple, la laine contient du soufre, il peut donc se faire des taches noires par suite des sulfures de plomb ou de cuivre qui se formeraient.

1726. **Usages de la gélatine.** — Les usages de la gélatine sont très-nombreux. A l'état de colle forte, on l'emploie dans la menuiserie, l'ébénisterie, pour coller les pièces de bois ; à l'état de gélatine on en consomme journellement pour les apprêts des tissus, pour la peinture en détrempe, la fabrication des papiers peints, la chapellerie et la clarification des liquides. La colle de poisson sert plus particulièrement pour le collage des vins, à cause de sa pureté ; on en fait aussi usage pour faire prendre plus rapidement les gelées, les confitures, pour raccommoder la porcelaine. En médecine, on en use dans les lavements servant à combattre les inflammations d'entrailles.

1727. **Sucre de gélatine ou glycocolle.** — Quand on traite la gélatine par de l'acide sulfurique, on obtient une matière cristallisable de saveur sucrée, qui joue le rôle d'un alcaloïde faible. Pour le préparer, on met de la gélatine, pendant 24 heures, en contact avec un excès d'acide sulfurique, puis on y ajoute de l'eau et on fait bouillir le mélange pendant 5 heures ; on a ainsi une liqueur qui, saturée par de la craie, puis filtrée et évaporée, donne des cristaux de glycocolle. Les alcalis produiraient le même effet que l'acide sulfurique. Il faut beaucoup de temps pour que la réaction soit complète. Ce corps est sans usage.

EXCRÉTIONS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE

URINE

1728. **Historique.** — Les éléments de l'urine existent dans le sang. L'urine est un liquide sécrété dans les reins par le sang artériel. C'est elle qui débarrasse le sang de l'excès des matières liquides et solubles, et surtout de l'excès d'azote. La densité de l'urine varie entre 1,015 et 1,03. L'urine est toujours légèrement acide, elle devient alcaline dans certaines maladies graves.

Dans l'urine on trouve de l'eau, de l'urée, de l'acide urique, de l'acide lactique, des lactates, des phosphates de chaux ammoniaco-magnésiens, du lactate de chaux, et dans quelques cas du sucre de glucose.

L'urine de l'homme contient principalement de l'urée, celle des animaux renferme de l'acide urique, celle des serpents est constituée en partie par l'acide urique; elle est presque solide. Dans les excréments de la poule il existe une matière colorée et une matière blanche qui n'est composée que d'acide urique.

1729. **Composition de l'urée.** — L'urée, découverte vers le milieu du siècle dernier par Rouelle, forme environ les $\frac{3}{10}$ de l'urine. C'est un carbonate d'ammoniaque anhydre représenté par la formule $C^2O^2Az^2H^4$. Pour se rendre compte de la formule de l'urée, il suffit de prendre la formule du carbonate d'ammoniaque CO^2AzH^3,HO, de lui enlever deux équivalents d'eau, et de doubler la formule qui reste; il vient $C^2O^2Az^2H^4$. Quand on ajoute, en effet, 4HO à la formule de l'urée, on produit du carbonate d'ammoniaque :

$$C^2O^2Az^2H^4+4HO=2(CO^2AzH^3,HO).$$

L'urée peut donc être regardé comme un composé d'ammoniaque et d'acide carbonique. On peut dire aussi que c'est un cyanate d'ammoniaque, car il en a les éléments :

$$C^2O^2Az^2H^4=C^2Az^2O^2H^4=C^2AzO,AzH^3,HO.$$

Or C^2AzO est de l'acide cyanique, et AzH^3,HO est de l'ammoniaque.

1730. **Préparation de l'urée.** — On évapore de l'urine fraîche jusqu'à consistance sirupeuse, on décante la liqueur et on y ajoute de l'acide azotique; il se forme de l'azotate d'urée qui cristallise. On dissout ce sel dans l'eau bouillante et on y ajoute du

carbonate de potasse qui sépare l'urée et laisse dégager l'acide carbonique. On reprend le liquide par l'alcool concentré, qui dissout l'urée et ne dissout pas l'azotate de potasse, on filtre la liqueur et on l'évapore. On a ainsi de beaux cristaux d'urée. L'urée existe dans le sang, comme l'ont démontré autrefois MM. Dumas et Boulay, mais en très-petite quantité.

1731. **Bile.** — On ignore dans quel état se trouvent les matières grasses dans le sang, on ne sait pas plus comment elles y viennent et comment elles en sortent. Cependant on est certain qu'il existe dans le sang une matière qui ressemble à du savon, qu'on nomme *bile,* qui, mêlée avec les substances grasses, forme une émulsion comme lorsqu'on ajoute à du savon une matière grasse. La graisse est enlevée mécaniquement. On pourrait comparer le sucre pancréatique à la saponine qu'on mêle avec de la graisse pour entraîner cette dernière. Ce n'est pas par voie de dissolution que le sang arrive dans les différentes parties du corps; c'est par voie d'émulsion. Ce qui est difficile à démontrer, c'est comment la graisse peut s'en aller. On ne voit pas bien comment les hommes peuvent maigrir, et cependant on sait que les ours du Canada vivent de leur graisse pendant un certain temps de l'année.

La bile est considérée comme une dissolution savonneuse; c'est de la potasse ou de la soude saturée par un acide gras et en particulier par l'acide *choléique*, qui tient en suspension la *cholestérine,* dont le rôle paraît important dans les maladies de foie.

ACIDE URIQUE ($C^{10}H^4Az^4O^6$)

1732. **Historique.** — L'acide urique, découvert par Scheele, existe dans l'urine de l'homme et des animaux herbivores ; on le trouve en plus grande quantité dans l'urine des serpents et dans le *guano*, qui est un dépôt d'excréments d'oiseaux que l'on rencontre dans les îles de l'océan Pacifique, où il ne pleut presque jamais. Le guano sert comme engrais dans l'agriculture, et dans les laboratoires on l'emploie à la préparation de l'acide urique.

1733. **Préparation de l'acide urique.** — Pour extraire l'acide urique du guano ou de l'urine des serpents, on chauffe ces excréments avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, puis on filtre la liqueur et on verse dessus un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique; l'acide urique se précipite, il suffit de laver le précipité.

1734. **Propriétés de l'acide urique.** — L'acide urique cristallise en petites lamelles blanches, douces au toucher; il est

très-peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'eau acidulée; mais il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en une foule de produits parmi lesquels on remarque de l'acide prussique, de l'urée, du carbonate d'ammoniaque. Quand on fait bouillir de l'acide urique avec de l'eau contenant de l'oxyde de plomb, on obtient une liqueur qui, filtrée, donne, après le refroidissement, une substance cristalline nommée *allantoïne,* substance qu'on a découverte dans les eaux de l'*amnios* de la vache.

1735. **Usages de l'acide urique.** — L'acide urique trouve son application principalement dans l'économie animale. Il est la source de nouveaux composés utilisés dans l'industrie, et particulièrement de la murexide.

ALLOXANE ($C^8Az^2H^4O^{10}$)

1736. **Préparation.** — Quand on traite l'acide urique par l'acide azotique ou par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux grenus blancs d'alloxane, très-solubles dans l'eau, rougissant le papier de tournesol.

Pour que l'opération réussisse, il faut verser peu à peu l'acide azotique sur l'acide urique, en refroidissant le vase dans lequel on expérimente.

1737. **Usages de l'alloxane.** — L'alloxane n'a pas d'usage bien défini, mais elle est remarquable en ce que, par la mobilité de ses molécules, elle peut donner naissance à une foule de composés parmi lesquels on remarque la *murexide.*

MUREXIDE ($C^{12}H^6Az^5O^8$)

1738. **Historique.** — La murexide a été découverte par le docteur Prout, en traitant par l'ammoniaque une dissolution d'acide urique dans l'acide azotique. Le nom de murexide a été donné à cette matière à cause de sa couleur pourpre rappelant la pourpre des anciens; cependant ces deux corps n'ont pas les mêmes propriétés.

1739. **Préparation de la murexide.** — Industriellement, on traite l'acide urique par l'acide azotique, puis on ajoute au mélange du carbonate d'ammoniaque ou du sel ammoniac qui développe la couleur. On évapore ensuite la matière à une température qui ne doit pas dépasser 50°.

Quand la murexide était beaucoup employée, on traitait le guano par la soude ou la potasse caustique, puis on décomposait l'urate alcalin qui s'était formé par de l'acide chlorhydrique. On traitait ensuite l'acide urique par l'acide azotique et on ajoutait au mélange du carbonate d'ammoniaque.

1740. **Propriétés de la murexide.** — La murexide se présente sous la forme d'une poudre rouge pourpre; elle cristallise en prisme à quatre pans, avec le reflet verdâtre des cantharides.

Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais elle les colore en pourpre. La murexide se combine avec des sels de plomb, de mercure, et forme avec eux des précipités partiels d'un rouge pourpre.

1741. **Usages de la murexide.** — La murexide a été employée, de 1852 à 1855, à colorer la soie, la laine en rouge pourpre. A cet effet, on plongeait le tissu dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, puis dans une dissolution de murexide. Après avoir séché un peu l'étoffe, on la trempait dans une dissolution de bichlorure de mercure qui colorait la murexide en rouge cramoisi. Sur coton on n'a pu l'appliquer que par impression. Cette matière présentait un grave inconvénient : elle est peu stable, elle ne résiste pas à l'action des acides, elle est détruite par les acides sulfureux et sulfhydrique. Depuis la découverte du rouge d'aniline, elle est abandonnée. Au reste, elle était souvent la cause de maladies mercurielles, parce qu'il fallait toujours toucher le sublimé corrosif. La murexide sert à caractériser par sa couleur l'acide urique. En médecine, ce caractère a de l'importance lorsqu'on veut savoir si les calculs urinaires sont dus à l'acide urique, parce que dans cette hypothèse on traite le malade par des eaux alcalines, qui dissolvent l'acide urique, tandis que si les calculs sont formés de phosphate ou d'oxalate de chaux, on a recours aux liqueurs acides, qui produisent le même effet.

ACIDE HIPPURIQUE ($C^{18}H^{9}AzO^{6}$)

1742. **Historique.** — L'acide hippurique a été découvert par Fourcroy et Vauquelin dans l'urine de cheval. On le rencontre aussi dans l'urine des animaux herbivores et dans celle des femmes et des enfants.

1743. **Préparation.** — On fait évaporer lentement de l'urine de cheval ou de vache jusqu'à réduction sirupeuse, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique et on l'abandonne au repos. Au bout de quelque temps il se forme de longues aiguilles d'acide

hippurique. On décolore les cristaux en les dissolvant et en les faisant cristalliser de nouveau après avoir filtré la dissolution sur du noir animal.

1744. **Propriétés de l'acide hippurique.** — L'acide hippurique, peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, est au contraire soluble dans l'alcool. Cet acide est remarquable parce que, dans une foule de circonstances, il donne naissance à de l'acide benzoïque. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis se décompose en divers produits parmi lesquels on retrouve l'acide benzoïque. Sous l'action d'un ferment il produit encore de l'acide benzoïque. Par exemple, quand on laisse pourrir de l'urine de cheval et qu'on la concentre ensuite par évaporation, on a de l'acide benzoïque.

1745. **Usages de l'acide hippurique.** — L'acide hippurique sert à la préparation de l'acide benzoïque.

1746. **Usages des urines et des déjections humaines.** — Les urines jouent un grand rôle dans les engrais par l'ammoniaque qu'elles donnent. Autrefois, en teinture, on se servait beaucoup de l'urine pourrie, principalement pour le nettoyage de la laine. Aujourd'hui on préfère avec raison extraire de l'urine l'ammoniaque à l'état de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque, comme cela se pratique à Bondy près de Paris.

Les déjections humaines sont aussi une source d'engrais, par les composés ammoniacaux et les autres sels qu'elles renferment. Dans les grands centres comme à Paris, on commence par jeter dans les fosses contenant les déjections, un peu de sulfate de fer ou de chlorure de chaux, afin de paralyser les effets du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque. Les matières fécales ne laissent plus dégager alors une odeur aussi forte. Le plus ordinairement on enlève d'abord à l'aide d'une pompe les liquides contenus dans les fosses. On procède ensuite à la désinfection, puis on transporte les vidanges dans des bassins peu profonds creusés en terre, ayant la forme de cascades, communiquant les uns avec les autres. Les déjections sont versées dans le bassin supérieur, et de là, selon leur fluidité, elles découlent dans les autres bassins. Les urines, après avoir traversé ces bassins, sont recueillies pour être traitées par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique. Quelquefois aussi elles sont perdues dans les cours d'eau. Quant aux matières sèches, on les livre au commerce comme engrais sous le nom de poudrette. Quelques industriels croient pouvoir conserver plus longtemps les sels ammoniacaux en mélangeant les matières fécales solides avec de la chaux.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE

1747. **Historique.** — Lorsqu'on distille de la houille, il n'est pas indifférent de chauffer brusquement ou lentement la matière. Selon le mode de distillation, en effet, on a des produits différents. Si l'on veut faire du gaz éclairant, on néglige les produits secondaires qui peuvent se former; dans ce but, on distille le combustible brusquement; si, au contraire, on veut retirer le plus de *benzine* possible, on distille la houille sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée.

Dans l'état actuel de l'industrie, on distille les houilles, tantôt pour faire principalement du coke, tantôt pour produire un gaz très-éclairant, quelquefois pour avoir les produits volatils comme la benzine et les autres carbures d'hydrogène, enfin pour engendrer des goudrons ou des brais propres à la fabrication des *agglomérés* employés comme combustible, dans les chemins de fer et ailleurs. Les rendements varient selon les houilles.

TABLEAU DES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE UTILISÉS PROVENANT DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE

	Formules	Point d'ébullition
Formène ou *hydrogène* protocarboné...	C^2H^4	*Gaz.*
Ethylène ou *hydrogène* bicarboné.....	C^4H^4	*Gaz.*
Amylène.....	$C^{10}H^{20}$	25° à 30°
Benzine.....	$C^{12}H^6$	81°
Toluène.....	$C^{14}H$	115°
Cumène.....	$C^{18}H^{12}$	158°
Cymène.....	$C^{20}H^{14}$	175°
Naphtaline.....	$C^{20}H^8$	220°
Paranaphtaline.....	$C^{30}H^{12}$	350°

1748. **Distillation du goudron de houille.** — Dans un alambic en tôle on porte le goudron tel qu'il vient de l'usine à une température qui varie entre 80° et 100°, pendant quelques temps, afin de le rendre liquide et de déterminer la séparation de l'eau ammoniacale. Un serpentin communiquant avec l'appareil permet de condenser les produits volatils pendant cette opération. Le goudron déshydraté est soumis alors à une première distillation afin d'en extraire 1° les *huiles légères*, dont la densité varie entre 0,780 et 0,850; 2° les *huiles lourdes*, d'une densité de 0,851 à 1,000; 3° les *produits volatils;* 4° le *brai.*

A une température qui varie entre 80° et 186°, les huiles légères

distillent. Lorsqu'on dépasse un peu ces points d'ébullition, on entraîne de l'acide phénique, qui a une odeur forte. Les huiles légères contiennent particulièrement la *benzine;* toutefois elles entraînent encore avec elles des carbures d'hydrogène qui distillent à des températures plus ou moins élevées. Il y a en effet des carbures qui entrent en ébullition depuis 30° jusqu'à 350° environ.

BENZINE ($C^{12}H^{6}$)

1749. **Historique.** — La benzine, découverte par Mitscherlich dans la distillation sèche de l'acide benzoïque sur l'hydrate de chaux, a reçu successivement les noms de *benzole*, *benzone*, *phène*, *benzine*.

1750. **Préparation.** — On bat les *huiles légères* obtenues à l'aide d'une première distillation, avec environ 5 pour cent d'acide sulfurique, dans un vase de plomb; on abandonne le mélange à lui-même 24 heures environ, puis on mêle ces huiles avec 2 pour cent de soude caustique marquant 40° Baumé. Le mélange étant en repos, on soutire la soude qui s'est combinée à l'acide sulfurique et avec l'acide phénique qui peut s'y trouver. A la surface surnagent les huiles légères, dans lesquelles est la benzine. On soumet alors ces huiles légères à une distillation fractionnée dans un alambic communiquant avec des tubes de fonte ou de tôle en forme de colonnes, disposés comme ceux qu'on trouve dans la distillation du gaz de l'éclairage. Les carbures d'hydrogène les plus volatils s'élevant le plus haut, passent dans les tubes les plus éloignés. On considère comme *benzine* propre à la fabrication de l'aniline des carbures d'hydrogène qu'on recueille à l'état liquide, à une température qui varie entre 80° et même 110°. Actuellement on préfère séparer approximativement les divers produits contenus dans cette benzine. On les mélange ensuite dans des proportions déterminées selon la nature des couleurs qu'on veut produire.

1751. **Propriétés de la benzine.** — La benzine est solide à 0°; elle est liquide à la température ordinaire; elle bout vers 85°. Il ne faudrait pas croire que tous les carbures d'hydrogène qui ont le point d'ébullition de la benzine soient de la benzine, ce serait une erreur grave. C'est même à cause de cela que la benzine du commerce qui provient de la houille n'est jamais très-pure. Il est difficile en effet de distiller des corps qui ont des points d'ébullition très-voisins sans en mélanger quelques-uns. La ben-

zine est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. C'est un dissolvant des corps gras, de l'iode, mais non du brome.

1752. **Usages de la benzine.** — La benzine est employée à la fabrication de la nitrobenzine. Dans les arts et dans l'économie domestique, on s'en sert pour enlever les corps gras, les matières résineuses, pour dégraisser les peaux, les gants, les étoffes. Dans la peinture, on l'applique aux mêmes usages que l'essence de térébenthine. Avec la benzine on prépare aussi des dissolutions de gutta-percha et de caoutchouc.

HUILES LOURDES

1753. **Préparation.** — En chauffant les goudrons de 190° à 350°, on obtient des huiles lourdes formées essentiellement de *naphtaline* et d'*acide phénique*. Pour séparer ces matières, on traite les huiles lourdes par la soude caustique, qui s'empare de l'acide phénique et forme du phénate de soude. On distille le mélange; la naphtaline, plus volatile, distille la première; on la recueille, et on a pour résidu un composé formé essentiellement de phénate de soude.

ACIDE PHÉNIQUE ($C^{12}H^5O,HO$)

1754. **Historique.** — L'acide phénique, découvert par Runge, a reçu les noms d'*alcool phénique*, d'*hydrate de phénile*, de *phénol*, d'*acide carbolique*, selon les points de vue sous lesquels on l'a considéré.

1755. **Préparation.** — On traite le phénate de soude par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on distille le mélange à la température de 155° à 200°, l'acide phénique distille sous forme liquide. On a pour résidu du sulfate de soude ou du chlorure de sodium.

1756. **Propriétés de l'acide phénique.** — L'acide phénique pur est cristallisable, il se liquéfie à l'air. C'est un corps peu volatil, entrant en ébullition vers 188°; il répand une odeur assez caractéristique. Sa densité à 18° est 1,065. Très-peu soluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'éther, dans l'alcool, dans l'acide acétique concentré. C'est un dissolvant du soufre. Son acidité est faible. L'acide phénique est un réducteur des sels d'argent, de mercure; il coagule l'albumine, empêche les ferments alcooliques, acides et putrides de se développer, sans toutefois les détruire.

1757. **Usages de l'acide phénique.** — L'acide phénique sert à la préparation de l'acide picrique. En dissolution dans l'alcool, on en fait usage contre les maux de dents ; en dissolution dans l'eau, il a été employé avec succès comme désinfectant pour assainir les hôpitaux, les écuries. C'est un agent utile pour arrêter la putréfaction des peaux, des tendons ou nerfs de bœuf qu'on exporte des pays étrangers. En Angleterre, on a eu l'occasion de constater que depuis que l'on arrose les peaux et les tendons avec l'acide phénique, les fabriques de colle-forte ont perdu de leur putridité. On a remarqué également que le fumier qui a été déposé dans un endroit imbibé d'acide phénique ne fermente pas aussi promptement, par suite il a une plus grande valeur.

NAPHTALINE ($C^{20}H^{8}$)

1758. **Historique.** — La naphtaline prend naissance dans la distillation d'un grand nombre de corps organiques, mais particulièrement dans les produits de la distillation de la houille. Cette matière a été d'abord étudiée par Laurent.

1759. **Préparation de la napthaline.** — On mêle avec du sable la naphtaline brute provenant des tuyaux de condensation des usines à gaz, puis on la chauffe fortement dans une marmite de fonte que l'on recouvre d'une feuille de papier joseph, en ayant soin d'adapter par-dessus un cône de papier. La naphtaline se volatilise, passe à travers la feuille de papier et vient se déposer en écailles sur les parois du cône.

1760. **Propriétés de la naphtaline.** — La naphtaline est une matière solide qui cristallise sous forme de petites lames incolores. Elle fond à 79° et bout vers 217°. La naphtaline brûle avec une flamme fuligineuse. Traitée par l'acide azotique, elle engendre la *nitronaphtaline,* la *binitronaphtaline,* la *naphtalinamine,* qui sont des bases servant aujourd'hui à produire des matières colorantes.

1761. **Usages de la naphtaline.** — La naphtaline est employée à la préparation de plusieurs matières colorantes analogues à celles qu'on obtient avec l'aniline.

1762. **Usages des huiles lourdes et du brai.** — Les huiles que l'on produit dans la distillation des goudrons de houille comme résidu servent, à l'état brut, comme combustible pour les lampes des chemins de fer, on en fait aussi usage pour flamber les bois de manière à les rendre imputrescibles.

Les brais gras qu'on recueille lorsqu'on ne distille pas entièrement les goudrons, ainsi que les brais secs, sont utilisés pour faire des agglomérés de houille. On obtient ainsi un charbon factice qui permet de consommer les débris de houille que l'on perdait autrefois sur le carreau des mines. A Charleroi, il existait naguère plus de 800 millions de kilogrammes de menu de charbon. En le débarrassant, par des lavages, des sulfures de fer qu'il contient et en l'agglomérant sous forme de *briquettes,* on a obtenu un produit qui a plus de valeur que le charbon lui-même. 5 kilogrammes de brai suffisent pour agglomérer 60 kilogrammes de menu de houille.

BASES SALIFIABLES ARTIFICIELLES PRODUITES AVEC LES COMPOSÉS PROVENANT DE LA HOUILLE

NITROBENZINE ($C^{12}H^5AzO^4$)

1763. Historique. — La nitrobenzine, appelée encore *essence de mirbane* à cause de son odeur rappelant celle des amandes amères, a été découverte par Mitscherlich.

1764. Préparation. — On fait réagir à froid de l'acide azotique fumant sur de la benzine. Dans les laboratoires, on fait tomber de l'acide azotique goutte à goutte dans un grand ballon sur de la benzine, en ayant soin de refroidir le ballon pendant l'opération pour éviter des explosions.

Dans les arts, on fait arriver simultanément un courant de benzine refroidie sur un courant d'acide azotique. L'appareil dont on se sert à cet usage consiste en deux tubes très-étroits aboutissant à un même entonnoir. De cette manière on évite toute explosion. On ajoute ensuite de l'eau au mélange pour laver la nitrobenzine et la dépouiller de l'excès d'acide ou de l'excès de benzine. La nitrobenzine va au fond du vase, on la sépare. On la lave de nouveau avec un peu d'alcali et on la distille. On obtient un corps liquide à la température ordinaire, qui cristallise à 0°.

1765. Propriétés de la nitrobenzine. — La nitrobenzine est un liquide incolore quand elle est pure; ordinairement elle est jaunâtre, parce qu'il se forme des produits dérivés. Par exemple, si l'on introduit de l'acide azotique renfermant des traces d'acide sulfurique, on produit des vapeurs nitreuses, et il se fait de la *binitrobenzine* qui est solide à la température ordinaire et qui nuit dans les préparations ultérieures.

1766. Usages de la nitrobenzine. — La nitrobenzine est

employée en parfumerie sous le nom d'essence de mirbane à cause de son odeur agréable; dans les arts, on se sert de la nitrobenzine pour fabriquer l'aniline, qui est la base des couleurs artificielles.

1767. **Variétés de nitrobenzine.** — Dans le commerce on distingue plusieurs sortes de nitrobenzine. La nitrobenzine qui distille entre 205° et 210° donne, par la distillation, un résidu de 3 à 5 pour cent; elle est faite avec les benzines légères, qui distillent entre 80° et 95°. Cette nitrobenzine marque 24° à 25° à l'aréomètre Baumé; elle est recherchée pour la parfumerie.

La nitrobenzine plus lourde, qui distille entre 210° et 220°, donne jusqu'à 16 pour cent de résidu. Elle est fabriquée avec les mélanges de benzines légères et de benzines lourdes. Sa densité est environ 23° Baumé. Elle a une odeur grasse qui la rend impropre à la parfumerie; on s'en sert pour faire l'aniline. On trouve encore une nitrobenzine très-lourde, distillant entre 222° et 235° et donnant environ 5 pour cent de résidu. Cette nitrobenzine est un mélange de plusieurs nitrobenzine distillant de 222° à 235°; on la préfère pour la fabrication de l'aniline lorsqu'il s'agit de faire du bleu.

ANILINE ($C^{12}H^{7}Az$)

1768. **Historique.** — L'aniline, jusqu'en 1854, n'était connue que des chimistes. C'était un produit de laboratoire difficile à trouver. Aujourd'hui l'aniline, à cause de ses applications, se rencontre partout.

En 1826, Unverderben, étudiant les produits qui résultent de distillation sèche des matières animales avec l'indigo, découvrit parmi les liquides pyrogénés de cette dernière substance une base organique, volatile, liquide, plus dense que l'eau; il lui donna le nom de *cristallin* ou de *cristalline,* parce qu'elle engendre facilement, avec les acides minéraux, des sels cristallisés. M. Fritzsche étudia à son tour ces produits; il nomma *aniline* (du nom spécifique de l'*indigofera anil*) la base qu'il obtint en distillant l'indigo avec de la potasse caustique; il démontra alors que cette base était identique à la cristalline. Plus tard, on découvrit parmi les bases qui existent dans les huiles pesantes provenant de la distillation du goudron de houille, une base organique huileuse, identique à l'aniline connue. On lui donna différents noms, selon le point de vue scientifique sous lequel on l'a considérée. On l'a désignée sous les noms de *kyanol,* de *phé-*

nilamine, de *phénil-ammoniaque*, d'*amide phénique*, de *benzidam* et enfin d'*aniline*. C'est M. Bechamp, professeur de chimie, qui donna le procédé de préparation le plus économique auquel on se soit arrêté jusqu'ici.

1769. **Préparation de l'aniline.** — On agite dans un cuvier de bois une partie de nitrobenzine avec une partie d'acide acétique du commerce et une partie et demie de tournure de fer ou de fonte. Lorsque la réaction est terminée, on distille le mélange avec de la chaux. Le produit de la distillation est soumis ensuite à une nouvelle rectification. Les premières portions de la distillation doivent toujours être séparées, parce qu'elles sont constituées presque exclusivement d'acétone, dont on tire parti comme combustible et comme dissolvant.

On se sert de vases en bois à cause de la chaleur qui se développe dans la réaction, et on emploie des cornues de fonte pour effectuer la distillation.

Le produit une fois distillé, on y ajoute en excès une dissolution concentrée de potasse caustique ou de chaux, l'aniline vient à la surface, on la sépare.

1770. **Propriétés de l'aniline.** — L'aniline est une base liquide salifiable, peu soluble dans l'eau. Combinée avec les acides, elle forme des sels solubles dans l'eau. Lorsqu'on évapore les dissolutions des sels d'aniline, on obtient des sels cristallisés. Il n'y a que l'acétate d'aniline qui ne cristallise pas. L'aniline a pour densité 1,028.

1771. **Usages de l'aniline.** — L'aniline et les sels d'aniline sont aujourd'hui consommés en grande quantité pour produire les couleurs rouge, bleu, violet, vert et jaune d'aniline, employées en teinture, dans l'impression et dans la coloration des bois, des papiers, etc.

PRÉPARATION DES COULEURS DE L'ANILINE

1772. **Violet d'aniline.** — Le violet d'aniline, qu'on a appelé *indicisine, aniléine, rosalane, hématine, violine,* etc., résulte du traitement de l'aniline par des agents oxydants énergiques. On le prépare par plusieurs procédés :

1° *Procédé de M. Perkins.* On fait dissoudre séparément dans de l'eau froide 100 parties, par exemple, de sulfate d'aniline ou d'un autre sel de même nature, on y ajoute 38 parties environ de bichromate de potasse, on agite le mélange et on l'abandonne à lui-même 10 à 12 heures. On filtre la liqueur, puis on lave le pré-

cipité à froid et on le fait dessécher. Pour avoir la matière colorante à l'état de pureté, on traite le précipité par un dissolvant comme l'huile de naphte, le sulfure de carbone, qui s'empare de la matière résineuse; la partie colorante se précipite, ou bien on dissout la matière dans de l'esprit de bois étendu d'eau ou dans de l'eau bouillante, qui dissolvent la substance colorante seule.

2° *Procédé de Boile et Kirhham.* On mélange une partie en volume de chlorhydrate d'aniline marquant 1°,5 à l'aréomètre Baumé, avec une partie d'acide acétique ordinaire; on ajoute ensuite peu à peu une dissolution de chlorure de chaux marquant 1°,5 à l'aréomètre. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée. Il n'y a plus qu'à séparer la matière colorante.

Le violet d'aniline contient presque toujours une matière résineuse et une matière colorante rouge. Pour s'en débarrasser, on fait bouillir le violet brut avec de l'eau qui coagule la matière résineuse. On peut aussi mettre le violet d'aniline dans un vase de bois, faire arriver dessus de la vapeur d'eau, rendre la solution acide, puis la décanter et décomposer la dissolution par la soude caustique. La matière colorante se précipite à l'état de pureté, il suffit de filtrer la liqueur qui renferme le rouge.

1773. **Propriétés du violet d'aniline.** — Le violet d'aniline est très-soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique, l'acide sulfurique concentré, il est très-peu soluble dans l'eau; les alcalis le précipitent de ses dissolutions. Il est complétement insoluble dans l'huile de naphte et le sulfure de carbone.

1774. **Usages du violet d'aniline.** — Le violet d'aniline est employé en teinture. Selon les besoins, on le dissout dans l'alcool, dans l'esprit de bois; mais ce dernier dissolvant entraîne souvent des matières résineuses qui font tache. L'acide acétique sert de dissolvant le plus ordinairement. Quelquefois, cependant, il présente des inconvénients. Par exemple, si sur un tissu est fixé un sel d'étain, ce dernier n'agira pas bien sur la matière colorante en présence de l'acide acétique.

ROUGE D'ANILINE

1775. **Historique.** — La préparation du rouge d'aniline est fondée sur des réactions que l'on connaissait depuis longtemps. Par exemple, on savait qu'en chauffant dans un tube un mélange d'aniline et de furfurol (1), on obtient presque immédiatement

(1) Le furfurol se prépare en faisant bouillir du son avec de l'acide sulfurique.

une couleur rouge magnifique, mais tout à fait instable. Nathanson avait montré qu'en chauffant dans un bain d'huile un tube bien fermé rempli d'aniline et d'hydrogène carboné, il se produit une belle couleur rouge. Hoffmann fit voir ensuite qu'en traitant l'aniline par du perchlorure de carbone, on produit du rouge d'aniline; mais il fallait chauffer 30 heures dans des tubes de tôle bien fermés pour engendrer une coloration. Toutes ces réactions n'étaient pas applicables. Le rouge d'aniline, comme produit industriel, a été découvert par M. Verguin, dans le laboratoire de MM. Renard, à Lyon. Depuis lors, les industriels et les savants ont modifié les procédés de préparation et ont donné une foule de noms à cette matière colorante. Le rouge d'aniline, en effet, est connu sous les noms de *fuchsine,* de *rosaniline,* de *rubine,* d'*asaléine.*

1776. Préparation du rouge d'aniline. — De tous les sels métalliques qui ont été employés à la préparation du rouge d'aniline, ceux qui agissent le mieux sur l'aniline sont le bichlorure de mercure, le nitrate de protoxyde de mercure, le bichlorure d'étain, l'acide stannique, l'acide nitrique et l'acide arsénique.

1° *Procédé au bichlorure d'étain.* Dans une marmite de fonte émaillée ou dans un ballon de verre on porte à l'ébullition, pendant 20 minutes environ, un mélange de 8 kilog. d'aniline, par exemple, et de 4 kilog. 500 de bichlorure d'étain anhydre. Lorsque la matière est fondue, qu'elle prend une teinte rouge, on y ajoute de l'alcool pour dissoudre la couleur, puis on y verse un excès d'ammoniaque pour précipiter le bichlorure d'étain en excès. On filtre ensuite la liqueur qui passe incolore; si l'on y ajoute alors de l'acide acétique, la fuchsine ou le rouge d'aniline se trouve précipité à l'état d'acétate. Evaporée et cristallisée, cette matière a la forme de cristaux verdâtres à reflets cantharidés.

2° *Procédé au nitrate mercureux.* On chauffe pendant une heure environ, dans une marmite émaillée, 4 kilog. 200 d'aniline avec 2 kilog. 300 de nitrate mercureux, par exemple, puis on fait dissoudre et cristalliser la matière comme précédemment.

3° *Procédé à l'acide arsénique.* On chauffe à une température voisine de 170°, dans une cornue de fonte, un mélange de 15 kilog. d'aniline et de 25 kilog. d'une dissolution d'acide arsénique renfermant 76 pour cent d'acide. L'opération dure de 3 à 6 heures. Lorsque la matière paraît brune au toucher, qu'elle est cassante et qu'elle a un reflet bronzé, on arrête la réaction. On verse le contenu de la cornue encore en fusion sur des plaques de fonte. Par le refroidissement, la masse se solidifie. On l'introduit alors dans une cuve de fonte avec deux fois son poids d'acide chlorhy-

drique, on fait passer un jet de vapeur dans le liquide pendant 2 heures environ, la masse se dissout en grande partie et le résidu se délite. Lorsqu'il est pulvérulent, on jette le tout sur un filtre de laine et on rassemble la liqueur dans un vase de fonte, on y ajoute du carbonate de soude qui précipite la matière colorante. En dirigeant dans le liquide un courant de vapeur, on détermine la fusion du précipité qui vient se réunir à la surface, d'où on l'enlève avec une écumoire. On redissout la matière colorante dans de l'eau chauffée à la vapeur.

La solution filtrée, bouillie, est dirigée dans une grande cuve où elle cristallise par le refroidissement au bout de quelques jours. Les cristaux ainsi formés sont composés de chlorhydrate d'aniline renfermant 24 pour cent d'eau environ. On leur donne souvent le nom de *chlorhydrate de rosaniline.*

1777. **Usages du rouge d'aniline.** — On se sert du rouge d'aniline pour teindre en un rouge très-remarquable la laine, la soie et le coton. Cette matière colorante étant une teinture, présente l'avantage de se fixer sur la laine et la soie sans mordant.

VIOLET D'ANILINE DIT VIOLET IMPÉRIAL

1778. **Préparation.** — Dans une cornue de fonte émaillée placée dans un bain d'huile de palme ou de parafine, on chauffe à une température de 150° environ un mélange de 5 kilog. d'aniline, avec autant de chlorhydrate de rosaniline cristallisé et desséché à 130°. L'opération dure à peu près quatre heures. La matière est ensuite jetée dans l'eau chaude où elle se solidifie; on la pulvérise et on la lave à chaud avec de l'acide chlorhydrique étendu, chargé de sel marin, à l'effet d'enlever l'aniline et le rouge d'aniline qui ont échappé à la réaction. On lave ensuite le produit et on le dissout dans un des dissolvants connus.

1779. **Usages du violet d'aniline.** — Le violet d'aniline sert pour teindre en violet la soie et la laine sans mordant. On l'applique aussi sur coton et par impression.

BLEU D'ANILINE DIT BLEU DE LYON

1780. **Préparation.** — On chauffe, comme précédemment, un mélange de 8 kilog. d'aniline avec 4 kilog. de chlorhydrate de rosaniline ou fuchsine; on ajoute au mélange un peu d'acide benzoïque pour favoriser la formation du bleu, qui est le produit

extrême de la réaction de l'aniline sur la fuchsine, tandis que le violet impérial paraît n'être qu'une phase intermédiaire de cette transformation; puis on traite le produit comme précédemment.

1781. **Usages du bleu d'aniline.** — On teint en bleu la soie et la laine avec le bleu d'aniline dissous dans l'alcool sans mordant. La richesse de cette couleur, comme celle des précédentes, est si grande qu'il en faut très-peu pour colorer les tissus. Le coton exige un mordant pour recevoir toutes ces teintures.

ACIDE PICRIQUE ($C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$)

1782. **Historique.** — L'acide picrique, qu'on connaît sous les noms d'*acide carbazotique,* d'*acide trinito-phénique,* d'*acide nitrophénitique,* d'*amer de Welter,* d'*acide amer,* a été découvert presque en même temps par Welter et par M. Chevreul, en examinant, le premier, l'action de l'acide azotique sur les matières animales, et le second, l'action de l'acide azotique sur l'indigo. Cet acide se produit lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur l'acide phénique ou sur les huiles de houille, et en général sur les substances organiques comme la salicine, l'indigo, la soie, la fibrine, et les tissus animaux tels que la peau, les plumes.

1783. **Préparation de l'acide picrique.** — On fait tomber goutte à goutte, par un long entonnoir plongeur, une partie d'acide phénique sur six parties environ d'acide azotique marquant 36° Baumé. L'opération s'exécute dans de grands ballons qu'on refroidit. Lorsque le mélange est effectué, on chauffe le ballon sur un bain de sable jusqu'à ébullition. On concentre la liqueur à l'état sirupeux, puis on la transvase dans des cristallisoirs en grès. L'acide picrique se dépose en cristaux d'un beau jaune. Dans cette opération, il faut se mettre en garde contre les détonations produites par une réaction trop rapide de l'acide azotique sur l'acide phénique. C'est à cause de cela qu'on emploie souvent de l'acide étendu d'eau.

1784. **Propriétés de l'acide picrique.** — L'acide picrique est presque insoluble dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chaude, et il est très-soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther. C'est cette matière qui se produit lorsqu'on se tache les mains avec de l'acide azotique ou lorsqu'on plonge une plume d'oie dans de l'acide azotique.

L'acide picrique du commerce est souvent très-impur. Lorsque les cristaux n'ont pas été convenablement lavés, ils contiennent de l'acide azotique qui détruit le bleu, quand on mélange

l'acide picrique avec du bleu de Prusse pour produire du vert.

On empêche quelquefois l'action de l'acide nitrique en ajoutant un peu de farine, qui par le gluten sature l'acide. L'acide picrique se combine avec les bases; on trouve dans le commerce le picrate de soude et le picrate d'ammoniaque.

1785. **Usages de l'acide picrique.** — On s'en sert pour teindre en jaune la soie, la laine, la paille, les plumes et toutes les matières animales. Quand on veut avec l'acide picrique faire du jaune orangé, on ajoute à la dissolution un peu d'ammoniaque, ou on lave le tissu, après la teinture, dans de l'eau ammoniacale. C'est avec l'acide picrique et le bleu qu'on fait de beaux verts. Cette couleur est très-fugace, elle ne peut être fixée qu'imparfaitement sur coton.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ACIDE PHÉNIQUE

1786. **Acide rosolique.** — On prépare l'acide rosolique de plusieurs manières. On peut l'obtenir en chauffant au contact de l'air un mélange d'acide phénique, de chaux éteinte et de potasse concentrée. Au bout de quelques heures, on traite le mélange par l'eau, et on précipite l'acide rosolique par l'acide chlorhydrique. On lave ensuite la matière à l'eau froide et à l'eau chaude.

1787. **Propriétés.** — L'acide rosolique combiné à l'ammoniaque donne presque la matière colorante de la cochenille. Avec les ammoniaques composés, elle forme des bleus très-beaux.

1788. **Usages de l'acide rosolique.** — L'acide rosolique ne peut pas servir comme matière colorante à cause de sa fugacité; on l'emploie pour faire la *péonine* et l'*azuline*.

PÉONINE

1789. **Préparation.** — On chauffe au bain d'huile, pendant 3 heures environ, dans un appareil autoclave, 1 partie d'acide rosolique avec 2 ou 3 d'ammoniaque, à une température qui peut s'élever jusqu'à 150°. On obtient un liquide épais, à reflet violet doré, qu'on sature par l'acide chlorhydrique pour isoler la péonine.

1790. **Propriétés de la péonine.** — La péonine est très-peu soluble dans l'eau, mais elle l'est dans l'alcool et dans l'acide acé-

tique qu'elle colore en rouge. Elle joue le rôle d'acide; ses solutions dans les alcalis caustiques brunissent à la longue.

1791. **Usages de la péonine.** — La péonine sert, comme le rouge d'aniline, pour teindre en rouge la laine et la soie; mais la couleur n'est pas solide. On en fait usage pour faire le bleu d'azuline.

AZULINE

1792. **Historique.** — Le bleu d'azuline est un dérivé de l'acide phénique. C'est vers 1859 que M. Guinon en fabriqua industriellement pour la première fois. Le principe sur lequel repose cette fabrication consiste en ceci : quand on traite l'acide rosolique par l'ammoniaque, on fait du rouge; mais si à l'ammoniaque on substitue une autre base, comme une ammoniaque composée, on a des produits colorés ; en remplaçant l'acide rosolique par la péonine, on fait un bleu plus beau, mais plus cher.

1793. **Préparation de l'azuline.** — On chauffe soit dans une cornue, soit à l'air libre, à une température voisine de 180°, un mélange de 5 parties d'acide rosolique ou de péonine avec 6 à 8 parties d'aniline. On obtient ainsi une matière bleue qu'on purifie par des lavages à l'eau bouillante acidulée et à l'huile de houille.

1794. **Propriétés de l'azuline.** — L'azuline se dissout bien dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide sulfurique concentré, mais elle est presque insoluble dans l'eau; les alcalis caustiques la font virer au violet.

1795. **Usages de l'azuline.** — Le bleu d'azuline sert à teindre la soie, la laine, on le dissout pour cela dans l'alcool; mais la couleur n'est pas solide.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU BOIS

Quand on distille le bois, outre l'acide pyroligneux et l'esprit de bois, on retire un goudron qui donne naissance à plusieurs produits secondaires, parmi lesquels nous citerons la *paraffine* et la *créosote*.

PARAFFINE

1796. **Historique.** — C'est vers 1829 que Reichenbach signala

pour la première fois la présence de la paraffine dans les produits provenant de la distillation du bois. Plus tard, on constata qu'en chauffant à vase clos des schistes bitumineux comme ceux d'Autun, on obtenait des carbures d'hydrogène légers et volatils, des huiles légères et des huiles lourdes, et enfin des huiles chargées plus ou moins de paraffine. Les pétroles qui viennent du Canada et de la Pensylvanie, soumis à la distillation, donnent aussi, parmi les produits, de la paraffine en assez grande abondance. En distillant de la cire d'abeille ou de la cire fossile avec de la chaux, on obtient un produit huileux qui par le refroidissement donne de la paraffine. Le nom de *paraffine* a été donné à cette matière à cause de son peu d'affinité pour les acides et les alcalis énergiques.

1797. **Préparation de la paraffine.** — On retire la paraffine des goudrons provenant de la distillation de la houille, du bois et de beaucoup d'autres matières organiques. La paraffine se concentre dans les liquides les plus denses obtenus par la distillation. Pour l'extraire, on chauffe ces liquides avec de l'acide sulfurique concentré; une réaction a lieu, l'acide charbonne la plus grande partie des matières étrangères à la paraffine. On abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures environ, en maintenant la température entre 50° et 60°. La paraffine vient alors à la surface sous forme d'une couche huileuse qui se solidifie par le refroidissement. On la comprime d'abord dans du papier non collé pour enlever l'huile, puis, pour la purifier, on la dissout dans l'alcool bouillant ou mieux dans un mélange d'alcool et d'éther. Par le refroidissement, la paraffine se dépose sous forme de paillettes brillantes, grasses au toucher. Actuellement on remplace avec succès dans cette opération le mélange d'alcool et d'éther par l'huile de pétrole qu'on enlève par évaporation.

1798. **Propriétés de la paraffine.** — La paraffine est une matière solide qui fond vers 47° et qui bout vers 370°; mais quand on la chauffe sans précaution, elle se décompose en partie en produit gazeux. L'acide sulfurique concentré, l'acide azotique ordinaire, le chlore, les alcalis les plus énergiques ne l'attaquent pas, pourvu que la température ne soit pas portée à 100°. La paraffine est peu soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, la benzine, l'huile de pétrole.

1799. **Usages de la paraffine.** — On fait avec la paraffine des bougies; on a essayé de l'introduire dans les apprêts pour donner du brillant aux tissus.

CRÉOSOTE

1800. **Historique.** — La créosote, isolée en 1830 par Reichenbach, emprunte son nom à deux mots grecs, χρέας, chair, et σωζω, je conserve, parce qu'elle a la propriété de préserver les viandes de la pourriture sans les rendre impropres à la nutrition.

1801. **Préparation de la créosote.** — On retire la créosote du goudron de bois. Pour cela, on distille le goudron provenant du bois dans une cornue de terre ou de fer jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches. Le produit distillé se sépare en trois couches; on prend la couche inférieure, qui est huileuse et pesante, on la lave avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, et on la distille de nouveau, en ayant soin de séparer les premiers produits. On mêle les derniers produits avec une solution de potasse caustique, on agite le mélange et on laisse reposer la matière. Il se forme deux couches distinctes; on sépare la couche inférieure formée de créosote et de potasse, on l'expose à l'air jusqu'à ce qu'elle se colore, puis on sature la potasse par de l'acide sulfurique étendu, et on distille. Il faut avoir soin de répéter les traitements de la créosote par la potasse, l'acide sulfurique et la distillation, jusqu'à ce que la créosote combinée à la potasse ne se colore plus à l'air. On sature alors la potasse par l'acide phosphorique concentré et on distille une dernière fois, en rejetant les premières parties qui pourraient être colorées. On ne recueille comme créosote que la portion qui bout vers 203° environ.

1802. **Propriétés.** — La créosote est un liquide huileux, incolore, d'une odeur forte rappelant celle de la viande fumée. Elle cautérise les tissus organiques, coagule l'albumine. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les carbures d'hydrogène, l'acide acétique et les alcalis. Sa densité à la température de 20° est 1,037.

1803. **Usages de la créosote.** — En dissolution dans l'alcool on s'en sert pour calmer les douleurs de dents. Toutefois il faut le dire, ce qu'on vend comme *créosote* n'est rien autre chose que de l'acide phénique en dissolution dans l'alcool. Le peu de créosote qu'on retire aujourd'hui de la distillation du bois ne pourrait suffire aux usages domestiques. C'est par la créosote que les jambons fumés se conservent intacts. De la viande fraîche trempée pendant un certain temps dans une dissolution de créosote n'est pas sujette à se corrompre.

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION

1804. **Généralités sur les couleurs et les matières colorantes.** — Une couleur ne peut pas être définie. On ne définit pas du rouge, du bleu, du jaune. Une matière tinctoriale représente quelque chose de plus qu'une couleur. En effet, le coquelicot, par exemple, est une couleur et non une matière colorante. Ce qui distingue en effet une matière colorante d'une couleur, c'est que la matière colorante peut s'unir à un tissu, faire corps avec lui, tandis qu'une couleur ne se combine jamais avec un tissu. Il existe des fruits contenant des sucs qui sont des couleurs et non des substances colorantes. Le carthame est une matière colorante par rapport à la soie et au coton; il n'est qu'une couleur relativement à la laine. Un peintre fait usage de toutes les couleurs, parce qu'il lui suffit de les délayer dans un liquide convenable pour pouvoir les appliquer; mais un teinturier ne peut se servir que de matières colorantes qui se combinent avec le tissu.

1805. **Sources des matières colorantes végétales.** — Les matières tinctoriales sont très-répandues dans la nature. On les rencontre dans les organes des végétaux, dans les fleurs, dans les racines, dans les bois de certaines plantes; elles existent aussi dans les organes de quelques animaux inférieurs.

TABLEAU DES PRINCIPALES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

BLEU.....	*Indigo.* — Rameaux et feuilles des plantes indigofera.
VIOLET.....	*Campêche.* — Tronc de l'hæmatoxylum campechianum. *Orcanète.* — Racines du lithospermum tinctorium.
ROUGE	*Carthame.* — Fleurs du carthamus tinctorius. *Garance.* — Racine des rubiacées. *Bois de Brésil.* — Tronc du cæsalpina crista. *Orseille.* — Dérivé des lichens. *Santal.* — Tronc du santal.
ROUGE.....	*Cochenille.* *Lac-dye.* *Kermes.* } Insectes des cactus.
JAUNE.....	*Curcuma.* — Racine du curcuma. *Bois de Cuba.* — Tronc du morus tinctoria. *Quercitron.* — Ecorce du quercus nigra. *Gaude.* — Tige du réséda lutéola. *Fustet.* — Tronc du rhus cotinus. *Graine de Perse* ou *Graine d'Avignon.* } Graines de certains rhamnus.
JAUNE ORANGÉ.	*Rocou.* — Ecorce de la graine du bixa orellana.
BRUN.....	*Cachou.* — Suc du mimosa cathécu.
VERT.....	*Lokao.* Ecorce de certains rhamnus.

1806. Propriétés générales des matières colorantes. — Les matières colorantes peuvent exister à l'état de matières colorables et de matières colorantes proprement dites : par exemple, les lichens sont incolores; mais, soumis à l'action de l'air et de l'ammoniaque, ils engendrent des matières à la fois colorées et colorantes. L'indigo peut se trouver à l'état coloré et à l'état incolore. Quand on met du chlore en contact avec de l'indigo, il agit de deux manières : si l'on fait arriver peu de chlore sur l'indigo, il le colore en bleu plus intense ; mais si l'on prolonge l'action du chlore, il détruit l'indigo.

L'acide azotique en contact avec l'indigo le colore en bleu, quand l'acide n'est qu'en très-petite quantité ; mais si l'on fait agir un excès d'acide, l'indigo est détruit. Selon les proportions employées, on développe avec cet oxydant la couleur de l'indigo ou on la détruit.

L'acide chromique agit comme l'acide azotique sur les matières colorantes ; il les détruit où il les exalte.

Le chlorure de chaux est aussi employé tantôt pour décolorer les matières colorantes, et tantôt pour les rendre plus intenses.

En général, les matières colorantes font fonction d'acides; les unes se comportent comme des acides énergiques, les autres comme des acides faibles; c'est sur cette propriété que sont fondées les *laques*.

Une *laque* est la combinaison d'une matière colorante agissant comme acide avec une base, qui est ordinairement de l'alumine ou de l'oxyde d'étain. Dans l'industrie on fait des laques avec toutes les matières colorantes, excepté avec l'indigo, le catharme et le curmuma.

Comme les matières colorantes peuvent toujours être regardées comme des acides combinés avec des bases, on teint les matières animales telles que la laine, la soie, sous une influence acide, pour neutraliser l'action des bases.

Au contraire, on teint le coton, le lin, le chanvre, en un mot les fibres végétales, sous une influence alcaline ou moins acide, parce que ces matières ont peu d'affinité pour les substances colorantes en général ; les bases alors fixent les couleurs.

Les matières colorantes ne sont pas toutes solubles dans l'eau, mais celles qui sont solubles dans l'eau le sont d'autant moins qu'elles sont plus chargées de substances salines. Par exemple, si l'on ajoute une dissolution de chlorure de sodium dans une dissolution de savon, on précipite le savon ; de même, si à une dissolution de sulfate d'indigo on ajoute du sel marin, de l'acétate ou du sulfate de soude, on précipite le sulfate d'indigo.

Les matières colorantes mises en contact avec un corps poreux se fixent sur le corps poreux. Par exemple, si dans une dissolution de matière colorante on ajoute du charbon poreux, et si on filtre la liqueur, elle passe incolore. La matière colorante n'est pas détruite cependant, elle est fixée dans le charbon, on pourra l'enlever tantôt par un acide et tantôt par une base. Cette propriété a son importance en teinture, parce que les fibres textiles agissent comme le charbon poreux, elles absorbent les laques formées.

INDIGO

1807. **Historique.** — L'indigo est connu depuis l'époque de la découverte de l'Inde. La culture de cette plante a passé de l'Inde dans l'Amérique et particulièrement dans l'Amérique centrale. Dans le commerce, les indigos portent différents noms selon leurs qualités et les lieux de provenance : ainsi on trouve l'*indigo java* beau violet, surfin, bleu violet; l'*indigo bengale* fin violet, surfin pourpre, cuivré; l'*indigo caraque.* C'est de l'Inde que viennent les indigos de Bengale, de Manille, de Madras, de Java. L'Amérique et l'Afrique fournissent aussi des indigos. On trouve encore l'indigo des *polygonum tinctorium.* Selon la qualité des indigos, on les désigne aussi sous les noms d'*indigo brûlé*, *sablé, rubané.*

1808. **Préparation de l'indigo.** — Dans les pays de production, on cueille les feuilles des indigotiers, on les sèche au soleil, puis on les fait pourrir dans des fosses afin de détruire les matières organiques. On filtre la dissolution et on ajoute de la chaux au liquide. Le mélange effectué, on a une liqueur qui devient bleue et qui finit par donner un dépôt qu'on lave à l'eau bouillante. On presse alors la matière, on la dessèche et on la coupe en morceau qu'on livre ensuite au commerce. Cet indigo n'est pas pur, il ne contient guère que 45 pour cent d'indigo pur appelé *indigotine.* Le reste est un mélange de matières résineuses, de fécule et d'une foule de substances salines.

1809. **Préparation de l'indigotine.** — Dans les laboratoires on obtient de l'indigotine en chauffant doucement dans un tube de verre de l'indigo au milieu d'un courant d'hydrogène. L'indigotine se volatilise sous forme de vapeurs violettes, et par le refroidissement cristallise en aiguilles.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther; elle est légèrement soluble dans l'acide phénique. Les acides et les alcalis faibles ne l'attaquent pas, mais les acides oxygénés du

chlore, de l'iode, les acides azotique et chromique la détruisent.

L'indigotine à l'état de pureté n'a pas d'usage.

1810. **Propriétés de l'indigo.** — L'indigo est une matière colorante par elle-même, insoluble dans l'eau, dans les acides faibles, dans les acides non oxygénés, dans les alcalis faibles et dans un grand nombre de sels. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise en donnant naissance à des vapeurs violettes. L'indigo est insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'esprit de bois. Ces dissolvants permettent de le débarrasser des matières résineuses.

1811. **Action de l'oxygène sur l'indigo.** — L'indigo est bleu et quelquefois blanc, mais ce dernier état n'est que passager : en présence de l'air, l'indigo blanc reprend sa couleur bleue. Exposé à l'air sec, il ne se modifie pas; mais mis en contact avec un agent oxydant comme l'acide azotique, il est détruit. Par exemple, lorsqu'on touche un morceau de toile ou de drap teint en bleu par l'indigo, avec un bâton de verre trempé dans de l'acide azotique, il devient jaune, la couleur est détruite.

Lorsqu'on met de l'indigo en contact avec du bichromate de potasse, il ne se produit rien; mais si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, l'acide chromique devient libre et l'indigo est détruit. L'hypochlorite de chaux, le chlorate de potasse additionnés d'un peu d'acide chlorhydrique, par exemple, altèrent également l'indigo.

1812. **Action des bases sur l'indigo.** — L'indigo bleu en contact avec un alcali faible ne subit aucune altération, mais avec un alcali concentré tel que de la potasse marquant 30° ou 40° à l'aréomètre Baumé, il est détruit surtout sous l'action de la chaleur; la potasse agit alors comme oxydant.

1813. **Action des agents réducteurs.** — Quand on met de l'indigo en contact avec une base telle que de la potasse, de la soude, de la baryte, de la strontiane, de la chaux et un corps réducteur qui engendre de l'hydrogène, l'indigo devient soluble et incolore, il est réduit; la dissolution est d'un jaune ambré. Lorsqu'on fait usage de la potasse ou de la soude, on n'a pas à se préoccuper de la quantité; mais avec la baryte, la strontiane et la chaux, il faut en tenir compte.

L'arsenic, le phosphore et leurs composés alcalins, les sulfures de ces mêmes corps en contact avec l'indigo, le réduisent à la température de l'ébullition. Par exemple, le réalgar, chauffé dans un ballon avec une dissolution de potasse ou de soude mêlée d'indigo, met en liberté de l'hydrogène qui réduit l'indigo et le rend soluble, la matière devient cuivrée; il se fait à la surface du liquide une couche connue sous le nom de *fleurée*.

Parmi les métaux, l'étain et ses composés sont des réducteurs de l'indigo; le sulfure d'antimoine additionné de soude réduit également l'indigo, c'est-à-dire le rend soluble.

Le sulfate de fer, sous l'influence des alcalis, agit comme agent réducteur de l'indigo.

Dans le règne organique, on emploie aussi comme réducteur de l'indigo la fermentation. Par exemple, lorsqu'on met de l'indigo avec une matière organique qui peut développer une fermentation lactique, butyrique ou acétique, l'indigo est réduit. Le glucose, les aldéhydes, engendrent de l'hydrogène qui réduit l'indigo. Que l'on chauffe de l'indigo dans un tube fermé par un bout, avec un alcali et un aldéhyde, l'indigo deviendra soluble.

Les agents réducteurs auxquels on a le plus souvent recours sont la mélasse, les sucres de mauvaise qualité, un mélange de fécule et d'acide sulfurique. L'action réductrice joue un grand rôle dans la préparation des cuves d'indigo.

1814. **Usages de l'indigo.** — L'indigo sert sous deux états : A l'état d'indigo proprement dit, il est employé pour préparer les cuves d'indigo, et à l'état de *sulfate d'indigo* et de *carmin,* il sert à teindre les laines fines, les soies, et à faire les couleurs vapeur.

1815. **Cuve d'indigo.** — Les cuves d'indigo sont en usage spécialement pour teindre en bleu la laine en toison, les draps en pièce, les cotons. On varie la composition des cuves selon les habitudes et selon les applications.

TABLEAU DE QUELQUES CUVES

CUVE L'INDE

Eau	2,800 litres.	*Ou bien,* eau	2,800 litres
Potasse	5 kil.	— cristaux de soude.	10 kil.
Son	2	— chaux éteinte	500 gr.
Garance	2	— son	8 hect.
Indigo	6	— indigo	5 kil.

CUVE A L'ÉTAIN

Protochlorure d'étain	3 kil.
Indigo	1
Potasse à 2° B	variable.

CUVE A LA MÉLASSE

Eau	800 litres.
Chaux	500 grammes.
Cristaux de soude	10 kil.
Mélasse	3 kil. 500.

Les proportions varient nécessairement selon la nature des indigos.

Au lieu de mélasse, il vaut mieux faire usage de glucose, parce que la mélasse est un élément complexe. Ces cuves sont employées à chaud.

CUVE AU SULFATE DE FER A FROID

Eau	250 lit.
Sulfate de protoxyde de fer	3 kil.
Indigo	2 kil.
Chaux éteinte	1 kil. 500
Cristaux de soude	1 kil. 2

Cette dernière cuve sert à teindre le coton.

1816. **Maladies des cuves.** — Les cuves sont sujettes à des maladies que l'on combat aujourd'hui avec succès en y ajoutant un peu d'étain en poudre obtenu en réduisant le sel d'étain par le zinc, et quelques gouttes d'alcali. Les cuves ainsi traitées s'éclaircissent et l'indigo redevient soluble.

1817. **Acide sulfoindigotique.** — On obtient l'acide sulfoindigotique en dissolvant de l'indigo dans de l'acide sulfurique. Lorsque l'acide sulfurique est concentré, on met 1 partie d'indigo avec 5 parties d'acide. Si l'acide n'est pas très-concentré, on introduit en acide jusqu'à 12 fois le poids de l'indigo. On ajoute ensuite un peu de potasse pour neutraliser l'excès d'acide, on laisse digérer le mélange pendant 2 ou 3 jours dans une étuve chauffée de 50° à 60°.

1818. **Usages.** — L'acide sulfoindigotique sert peu aujourd'hui en teinture, depuis la découverte du carmin d'indigo. On l'emploie spécialement pour teindre en bleu les laines fines qui sont utilisées pour la tapisserie. On fait encore avec lui des verts tendres et des violets à la cochenille. Le coton a peu d'aptitude pour l'acide sulfoindigotique, on est obligé de le mordancer soit par l'acétate d'alumine, soit par l'alun, pour fixer l'acide sulfoindigotique. Dans les laboratoires, cette dissolution bleue est employée pour reconnaître la présence de l'acide azotique, parce que ce dernier décolore l'indigo.

1819. **Carmin d'indigo.** — On prépare le carmin d'indigo de plusieurs manières, selon les nuances que l'on veut obtenir. En mêlant 1 partie d'indigo avec 8 parties d'acide sulfurique fumant, on obtient un carmin d'indigo bleu. Si l'on fait agir 1 partie d'indigo sur un mélange de 5 parties d'acide sulfurique ordinaire à 66° Baumé et 1 partie d'acide sulfurique fumant, on produit un carmin d'indigo violet. Dans la pratique, on pulvérise l'indigo, on le mêle avec l'acide; pour le dissoudre, on l'étend d'eau, on

le filtre, puis on le précipite en y ajoutant du sulfate ou de l'acétate de soude. Ces sels rendent le carmin insoluble ; on filtre de nouveau la matière, le carmin reste sur le filtre à l'état insoluble, et la partie sale passe à travers le filtre. On lave ensuite le carmin d'indigo avec de l'eau salée.

Quand on veut un carmin très-pur, on peut en précipiter la solution par la composition d'étain ; on obtient de cette manière une laque d'un très-beau bleu, et la dissolution qui se sépare est verte.

Cette laque bleue peut être imprimée directement sur tissu.

1820. **Propriétés du carmin d'indigo.** — Le carmin d'indigo se dissout dans l'eau, tandis que l'indigo ne s'y dissout pas. Les sels d'étain, sous l'influence des alcalis, réduisent le carmin d'indigo et le dissolvent. En général, les corps qui agissent comme agents réducteurs dissolvent le carmin d'indigo.

Sous l'influence des alcalis, le carmin se modifie : ainsi, quand on chauffe du carmin d'indigo avec une dissolution de soude caustique, il disparaît, la solution devient jaune. Si l'on met cette dissolution en contact avec un acide et de la laine, on produit sur elle une couleur d'un jaune noisette ; mais en élevant la température, on fait passer la couleur depuis le grenat violet bleu jusqu'au rouge, le ponceau excepté.

Lorsqu'on fait bouillir pendant une heure du carmin d'indigo avec de la chaux, on le transforme en une substance rouge qui pourrait teindre comme le carthame, avec une nuance toutefois très-faible.

1821. **Bleu distillé.** — Le bleu distillé est de l'acide sulfoindigotique purifié. Pour le préparer, on introduit de la laine commune, lavée préalablement à la soude et à l'eau, dans la dissolution d'acide sulfoindigotique. La laine prend tout l'acide coloré et laisse dans la liqueur une matière rouge. On lave ensuite légèrement la laine dans de l'eau ; puis, pour séparer l'acide sulfoindigotique, on la plonge dans de l'eau chaude contenant du sous-carbonate de soude. L'indigo abandonne alors la laine ; on se sert de ce bain pour teindre la laine fine. Le bleu distillé n'est guère en usage qu'aux Gobelins et dans les laboratoires, pour avoir de l'acide sulfoindigotique pur.

1822. **Analyse de l'indigo.** — Il est difficile de faire l'analyse complète de l'indigo. Cependant, lorsqu'il s'agit de reconnaître la quantité d'indigo pur contenu dans un indigo du commerce, on peut opérer de la manière suivante : on traite un poids donné d'indigo d'abord par de l'eau acidulée pour enlever les matières solubles, puis par l'éther, qui dissout une foule d'autres matières.

Sur 100 parties d'indigo de Guatemala, M. Boussingault a trouvé, par ce procédé qu'il regarde comme imparfait :

Ammoniaque,		22 parties solubles dans l'eau acidulée.
Matière verte,		
Carbonate de chaux,		
Alumine, oxyde de fer,		
Matière gommeuse,		
Matière verte,		30 parties solubles dans l'éther.
Résine rouge,		
Silice.....	3	48 parties insolubles dans les dissolvants précédents.
Indigo pur.....	45	

CAMPÊCHE

1823. **Historique.** — Le campêche est un bois colorant qui vient de l'Amérique. On lui donne encore le nom de *bois d'Inde.* Son importance comme bois de teinture est très-considérable. Dans l'impression, il a perdu un peu de sa valeur depuis la découverte des couleurs tirées de la houille. M. Chevreul a isolé autrefois le principe colorant du campêche sous le nom d'*hématine* ou mieux d'*hématoxyline,* pour le distinguer de l'hématine du sang. L'hématine est incolore à l'abri de l'air. On l'obtient en faisant bouillir du campêche dans de l'eau, et en filtrant la liqueur lorsqu'elle est suffisamment colorée. On traite ensuite le liquide par l'alcool ou par l'éther, puis on concentre la dissolution. Abandonnée à elle-même, celle-ci laisse déposer des cristaux d'hématine qu'on lave ensuite dans de l'alcool.

1824. **Propriétés du campêche.** — Une dissolution de campêche a une saveur légèrement sucrée ; c'est une matière soluble dans l'eau. Les acides rougissent la dissolution de campêche ; les alcalis, au contraire, la font virer au bleu. Les sels changent également la couleur du campêche. Par exemple, les sels stanneux font virer la couleur au violet, et les sels stanniques au rouge ; les sels d'alumine déterminent un précipité bleu. Tous ces précipités constituent des *laques.* Les sels ferreux donnent à la dissolution de campêche une teinte olive sale ; les sels ferriques, au contraire, la changent en un noir plus ou moins bleu. Souvent les chapeaux teints en noir par le campêche deviennent roux, parce que le fer qu'on fait entrer dans la dissolution est mal oxydé ; il se fait de la rouille. Le sulfate de cuivre seul avec le campêche donne du bleu.

1825. **Usages du campêche.** — Le campêche sert continuellement pour teindre en violet, en gris et en noir. A cause de ses

nombreux usages, on trouve dans le commerce le campêche sous forme de bûche, de copeaux, de bois fins, d'extrait et de laques. Pour se servir en teinture du campêche, il suffit d'en faire une décoction. Lorsqu'on veut obtenir un noir, il est bon que la décoction de campêche soit faite longtemps à l'avance; au contraire, si l'on veut teindre en violet avec le campêche, il faut en faire une décoction au moment de s'en servir. Les noirs au campêche sont rendus plus solides par l'addition d'un peu de bichromate de potasse; ils ne virent plus aussi facilement sous l'influence des acides. En médecine, le campêche est regardé comme tonique et astringent.

1826. **Caractères du campêche dans ses applications.** — Lorsqu'un tissu est teint en noir par du campêche, il présente les caractères suivants : si l'on touche le tissu avec un peu d'acide chlorhydrique, il devient rouge, une feuille de papier blanc pressée contre la tache rougit. Si l'on brûle un morceau du tissu, on remarque qu'il donne un résidu blanc lorsqu'il entre de l'alumine dans la teinture. Pour avoir une cendre plus caractérisée, on ajoute un peu de bichlorure de mercure. Si la cendre est verdâtre, c'est qu'elle contient du chrome ; si elle est couleur de rouille, c'est qu'il y a du fer; enfin, si elle présente l'aspect d'une rouille blanchâtre, c'est qu'elle contient du fer et de l'alumine. Lorsque le tissu renferme de l'alumine, la combustion est imparfaite; s'il y a du fer seulement, la combustion se fait bien. Quand on doit brûler de la laine, il faut la mêler avec un peu de nitre pour favoriser la combustion.

ORCANÈTE

1827. **Historique.** — L'orcanète est une racine que l'on a employée à la fin du dernier siècle, en pharmacie, pour colorer en rouge les graisses. Aujourd'hui on s'en sert encore un peu pour colorer les ballons de caoutchouc et l'alcool qui entre dans les thermomètres. Cette racine, qui provient du *lithospermum tinctorium,* se dissout très-difficilement dans l'eau; mais elle se dissout bien dans l'alcool, la glycérine, la benzine. En teinture, avant la découverte de l'aniline, on s'en servait un peu pour teindre la soie, le coton en violet. On faisait des impressions à l'acétate d'alumine délayé dans de la gomme à laquelle on ajoutait une dissolution alcoolique d'orcanète.

La dissolution alcoolique d'orcanète concentrée vire au violet; elle bleuit par les alcalis et verdit par les acides.

1828. **Usages de l'orcanète.** — L'orcanète est une matière colorante presque abandonnée. En dissolution dans l'alcool et dans de l'eau gommée, elle servait autrefois à faire des impressions en violet.

CARTHAME

1829. **Historique.** — Le carthame, qu'on appelle aussi *safranum, safran des Indes,* par opposition au safran, qui est une matière jaune, contient dans ses fleurs une matière colorante rouge des plus belles, connue des chimistes sous le nom de *carthamine.*

1830. **Préparation de la carthamine.** — On met les fleurs du carthame dans une toile à mailles peu serrées, puis on les lave à grande eau pour enlever la couleur jaune qui est inhérente à la fleur. Il est bon de laisser les fleurs pendant 24 heures dans l'eau et de les laver en dernier lieu dans de l'eau acidulée, parce qu'une eau alcaline enlèverait la couleur. Cela fait, on retire les fleurs de la toile et on les met dans une petite quantité d'eau renfermant 5 à 6 pour cent de sous-carbonate de soude, on plonge ensuite dedans un tissu de coton blanc qui absorbe la couleur, puis on verse dessus le mélange une dissolution d'acide citrique, tartrique ou acétique, tant qu'il se produit une effervescence. Le coton devient alors d'un très-beau rouge. Pour avoir la carthamine, on plonge de nouveau le coton dans de l'eau contenant du sous-carbonate de soude, le coton abandonne alors toute sa couleur; il suffit d'ajouter au bain de l'acide acétique ou citrique pour précipiter la carthamine. On décante la liqueur au bout de quelques minutes et il reste la carthamine pure. Une très-petite quantité de cette matière suffit pour colorer en rose le coton et la soie.

1831. **Usages du carthame.** — On se sert du carthame ou mieux de la carthamine pour teindre en rose la soie et le coton, et pour faire les nuances *groseille, cerise,* que l'on ne peut pas encore imiter avec la fuchsine. On en fait usage pour teindre les cordons d'ordres militaires, après leur avoir donné un pied de rocou. Malgré l'instabilité de cette couleur, on en consomme toujours pour faire les plus beaux roses dans la teinture et dans l'impression. Il suffit de dissoudre de la carthamine dans de l'eau ammoniacale, d'y plonger le tissu de soie ou de coton, puis d'ajouter au bain un peu d'acide citrique ou acétique. La laine ne prend pas la couleur du carthame.

GARANCE

1832. **Historique.** — La garance n'existe dans l'industrie que depuis la fin du dernier siècle ; cependant en Grèce, en Turquie, la garance était employée depuis un temps indéterminée. C'est à Avignon et dans l'Alsace que l'on cultiva d'abord la garance, puis sa culture s'étendit dans le midi, dans l'est de la France, et enfin elle se répandit en Algérie. La racine de garance provient du *rubia tinctorium*, elle a l'avantage de meubler la terre.

1833. **Préparation de la garance.** — On arrache la racine de garance et on la dessèche, puis on la réduit en poudre, on la blute et on l'expédie dans des tonneaux. En Russie, la garance dite de *marena* est desséchée dans des silos, elle est meilleure.

Sous forme de racine, la garance porte le nom d'*alizari*. Autrefois on distinguait les garances par des signes particuliers tels que SF, SFF. Ce qui veut dire surfine, surfine fine.

Les garances en poudre varient par leur couleur et leur degré de finesse. Les garances de Hollande, d'Alsace n'atteignent pas le degré de finesse des garances d'Avignon. Il y a des garances jaunes et des garances rosées. La couleur dépend du terrain dans lequel elle a été cultivée. La garance d'Alsace est toujours jaune ; si elle est coloré, c'est par artifice. La garance d'Avignon est également jaune lorsqu'elle a été cultivée dans des terrains granitiques ; au contraire elle est d'un rouge foncé si elle vient d'un terrain calcaire. Ces remarques sur la production des garances ont leur importance, parce qu'on n'obtient pas les mêmes résultats avec les garances jaunes et les garances rouges. Par exemple, on ne pourrait pas obtenir de rouge turc avec la garance d'Alsace, si l'on faisait usage d'eau pure, parce qu'il lui manque du calcaire. Au contraire, avec la garance d'Avignon cultivée sur un terrain calcaire, il faudrait de l'eau pure.

1834. **Composition de la garance.** — La composition de la garance n'est pas bien déterminée. Il paraît que toutes les matières colorantes que l'on a cru trouver dans la racine de garance ne sont que des modifications d'un principe unique qui serait peu coloré par lui-même. Jusqu'ici on n'a retiré de la garance qu'une matière colorante désignée sous le nom d'*alizarine*, qui présente les caractères d'un corps bien défini.

ALIZARINE ($C^{20}H^{6}O^{6}$)

1835. **Préparation.** — D'après le procédé de Robiquet et

Colin, on prépare l'alizarine de la manière suivante : on fait digérer la garance dans de l'eau afin d'enlever une matière colorante jaune, on l'égoute, et on traite le magma par l'acide sulfurique concentré. En chauffant jusqu'à 100° environ, on détruit la matière organique, puis on lave à froid pour faire disparaître l'excès d'acide. On traite ensuite le charbon sulfurique produit, par l'alcool à froid pour enlever le corps gras. On reprend la matière par l'alcool en ébullition. L'alizarine se dissout alors, on sépare la liqueur, qui donne par le refroidissement des cristaux aiguillés d'alizarine.

On obtient encore l'alizarine en distillant l'un des extraits de garance, comme le carmin de garance, la pinkoffine, la garancine ; l'alizarine se sublime en belles aiguilles rouges brillantes.

1836. **Propriétés de l'alizarine.** — L'alizarine est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'acide sulfurique concentré, les acides chlorhydrique et acétique, l'alun, les alcalis ; mais elle est peu soluble dans l'eau et les acides étendus. Sa couleur est rouge orangé ; les acides tendent à la faire passer au jaune et les alcalis au violet.

1837. **Usages de l'alizarine.** — L'alizarine pure a un pouvoir colorant beaucoup plus grand que la garance ; cependant elle n'est pas employée en teinture à cause de son prix ; elle n'a pas d'ailleurs la solidité de la garance.

1838. **Purpurine.** — On obtient la purpurine en précipitant par l'acide sulfurique une décoction bouillante de garance dans laquelle on a ajouté une dissolution d'alun. La purpurine est un peu plus rouge que l'alizarine. Elle n'a pas d'usage.

1839. **Produits dérivés de la garance.** — La garance est la matière colorante la plus solide et la plus riche que l'on connaisse. On a fait divers extraits qui sont employés dans la teinture à cause de leur facile application. Parmi ces extraits, les plus remarquables sont :

La *fleur de garance,* le *carmin de garance,* le *charbon sulfurique,* la *garancine,* la *pinkoffine,* le *garanceux.*

1° *Fleur de garance.* On délaye la garance en poudre dans deux fois son poids d'eau, on la fait fermenter et on la soumet ensuite à l'hydroextracteur pour la dessécher. Par ce procédé on a deux produits : une liqueur alcoolisée qui, fermentée et distillée, donne de l'alcool de garance qu'on utilise comme combustible et comme dissolvant des matières colorantes ; et une matière colorante qui, lavée, est livrée au commerce sous le nom de *fleur de garance.* Ce produit a l'avantage de ne pas tacher les tissus.

2° *Carmin de garance.* Le carmin de garance est de la fleur de

garance traitée par de l'acide sulfurique. Lorsqu'on mêle de la fleur de garance avec de l'acide sulfurique ordinaire, celui-ci réagit sur la partie ligneuse, il la transforme en matière gommeuse soluble dans l'eau à une certaine température. Il suffit d'ajouter de l'eau au mélange pour précipiter la matière colorante. Le carmin de garance donne jusqu'à huit fois plus de couleur que la garance à poids égal.

3° *Charbon sulfurique.* Le charbon sulfurique est de la garance traitée par de l'acide sulfurique concentré. Ce charbon n'est pas utilisé en teinture à cause de la difficulté de préparation, néanmoins il est employé à la fabrication des *laques de garance,* parce qu'on brûle ainsi les matière résineuses et ligneuses.

4° *Garancine.* On obtient la *garancine* en traitant la garance par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique convenablement étendu pour décomposer les substances salines.

La matière colorante mise en liberté est lavée à l'eau pure; si l'on employait de l'eau calcaire, on s'exposerait à perdre de la garance. On évite cet inconvénient en laissant la garancine sous une influence acide. Lorsqu'on la dessèche, on la mêle avec un peu d'acétate d'ammoniaque. Les couleurs fournies par la garancine sont plus vives, mais elles sont moins solides.

La garancine est très-soluble dans l'ammoniaque, l'eau alunée, l'éther, l'alcool, les huiles grasses, et surtout l'esprit de bois en ébullition.

5° *Pinkoffine.* On traite la garance par de l'acide chlorhydrique, puis on la soumet à l'action de la vapeur d'eau surchauffée; on obtient ainsi une matière qui ne contient plus de substance résineuse. Avec la pinkoffine on fait des violets plus purs et plus éclatants, mais ils ne sont pas plus solides.

6° *Garanceux.* Le garanceux est un produit que l'on prépare avec les résidus de garance provenant du garançage. On fait arriver les eaux du garançage dans des fosses, on y ajoute un peu d'acide qui précipite la garance, puis on traite cette garance par de l'acide sulfurique étendu, et on la dessèche.

Ce produit n'est pas riche en couleur, mais il permet d'utiliser les résidus de garance.

7° *Extrait de garance.* Les extraits de garance sont très-nombreux. Tous sont fondés sur ce que la matière colorante de la garance étant soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, si l'on ajoute de l'eau à la dissolution, celle-ci s'empare du dissolvant et précipite la matière colorante. Il suffit alors de la dissoudre dans l'ammoniaque, puis de la traiter par un acide pour la précipiter de nouveau. On fabrique des extraits de garance en faisant bouillir

de la garance avec une dissolution d'alun et en ajoutant à la dissolution de l'acide sulfurique pour précipiter la matière colorante.

1840. **Usages de la garance.** — La garance est employée pour teindre en rouge écarlate solide les laines, les draps de troupe. On s'en sert peu pour la teinture des soies, mais on en fait beaucoup usage pour teindre le coton en rouge d'Andrinople ou rouge turc. Les violets bon teint sur coton se font avec la garance. Dans l'impression on utilise les laques de garance. En médecine, la garance est employée dans le rachitisme.

BOIS DE BRÉSIL

1841. **Historique.** — Sous les noms de bois de Fernambouc, de Sainte-Marthe, de Lima, de Brésil, on livre au commerce une foule de bois de teinture pour rouge qui ont des propriétés colorantes à peu près analogues. M. Chevreul a isolé autrefois le principe colorant du bois de Brésil, et il lui a donné le nom de *brésiline.*

Lorsqu'on fait infuser du bois de Brésil, et qu'ensuite on le fait bouillir pendant une heure au moins, on obtient une décoction d'un rouge cramoisi qui ne donne en teinture des tons vigoureux qu'au bout de plusieurs mois de conservation.

La dissolution du bois de Brésil, mise en contact avec de la chaux, de la baryte, du protochlorure d'étain, de l'acétate de plomb, de l'alun, engendre des *laques* utilisées surtout dans les impressions sur papier.

La brésiline pure cristallise en aiguilles de couleur rouge orangé; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

1842. **Usages du bois de Brésil.** — Le bois de Brésil est employé pour faire des couleurs rouges à bas prix sur coton; c'est une couleur faux teint.

SANTAL

1843. **Historique.** — Le santal est un bois rouge peu employé, parce que la matière colorante du santal, appelée *santaline,* ne se dissout que faiblement dans l'eau; mais elle est soluble dans l'alcool, dans la glycérine et dans l'acide acétique. Pour avoir la santaline, il suffit de faire bouillir du bois de santal avec de l'alcool, qui dissout la matière colorante, et de faire évaporer à sec la dissolution.

1844. **Usages du bois de santal.** — On l'emploie pour pro-

duire un ton rouge violeté à bon marché. On s'en sert aussi pour remonter les bleus de cuve. C'est une couleur *faux teint.*

ORSEILLE

1845. **Historique.** — On donne le nom d'*orseille* à des matières colorantes qu'on extrait de certains lichens qui croissent sur les bords de la mer. Les plus remarquables de ces lichens sont la *variolaria dealbata,* le *roccella tinctoria*, etc.

1846. **Préparation.** — On broie les lichens et on les fait macérer dans de l'eau chargée d'urine ou d'ammoniaque, ou d'urine et de chaux, selon les localités. La matière fermente, on maintient sa température à 25° ou 30°. Au bout de plusieurs mois on a une pâte qui, mise dans des tonneaux, est vendue sous le nom d'orseilles en pâte.

1847. **Tournesol.** — Le tournesol des laboratoires ou le tournesol en pain se prépare avec les mêmes lichens. On leur fait subir une fermentation identique ; seulement on ajoute de l'urine à mesure qu'elle s'évapore, jusqu'à ce que la matière soit d'un bleu foncé, puis on y introduit de la craie en poudre afin que la masse se prenne en pâte. On donne enfin à la matière la forme de petits pains cubiques.

On obtient le *tournesol en drapeau* de la manière suivante : on écrase la morelle (*croton tinctorium*) et on plonge dans le suc obtenu des chiffons de coton pour l'absorber. Ces chiffons sont ensuite placés dans des cuves avec de l'urine et de la chaux, à l'effet de transformer la liqueur en bleu violet. Après cette opération, les chiffons bleus jetés dans de l'eau y abandonnent leur couleur.

1848. **Usages du tournesol.** — Le tournesol est souvent employé pour donner une teinte bleue au linge. Dans les laboratoires, on s'en sert pour reconnaître les acides et les alcalis, parce qu'il rougit par les acides et bleuit par les alcalis. Pour avoir une teinture de tournesol sensible, c'est-à-dire une teinture qui vire du bleu au rouge ou réciproquement très-rapidement, on rend la liqueur aussi neutre que possible. Pour cela, on prépare une dissolution de tournesol, puis on prend deux verres d'égale capacité, on y met un volume égal de teinture de tournesol, ensuite dans l'un d'eux on ajoute une goutte d'acide sulfurique pour faire virer la liqueur au rouge. Cela fait, on mêle les deux liquides. On recommence de nouveau, on divise la teinture de tournesol en deux parties, on ajoute à l'une un peu de tour-

nesol afin de faire virer la couleur au bleu, ensuite on mêle les deux liqueurs. On obtient de cette manière un tournesol sensible. Cette matière colorante ne pourrait pas être utilisée en teinture à cause de sa fugacité. En Hollande, on colore l'extérieur des fromages avec le tournesol en drapeau, on en fait aussi usage pour colorer en bleu les papiers qui servent d'enveloppe aux pains de sucre.

1849. **Pourpre française.** — On doit à M. Guinon un produit de l'orseille connu sous le nom de *pourpre française*, qui est plus estimé que l'orseille, parce qu'il présente une couleur plus fixe et plus nourrie.

Pour le préparer, on broie comme précédemment les lichens, on les met en contact avec de l'eau chargée d'une base alcaline comme de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, ou un de leurs sels ; on filtre ensuite la liqueur en comprimant la matière. Cela fait, on traite le liquide par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique pour séparer à l'état insoluble les acides colorables, puis on filtre la liqueur. Le précipité est lavé et séché. On le traite par l'ammoniaque et on abandonne le mélange à l'air jusqu'à ce qu'il ait la teinte *rouge cerise*, on le porte ensuite à l'ébullition. Après quelques heures, la transformation est complète, la liqueur prend une teinte violette pourprée. Pour obtenir la matière colorante à l'état solide, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique, tartrique ou acétique, pour absorber les bases qui sont unies à la matière colorante. Il se fait alors un précipité qui, recueilli et desséché, se vend sous le nom de *pourpre française*.

Cette matière, combinée avec l'alumine ou la chaux, forme des laques qu'on utilise dans l'impression.

1850. **Propriétés de l'orseille.** — C'est M. Robiquet qui a démontré le premier que le principe colorant ne préexiste pas dans l'orseille et qu'il est le résultat d'un changement que subit la matière incolore en présence de l'air et d'un alcali. L'orseille est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Jusqu'ici on n'a pas isolé avec certitude les principes colorants de l'orseille et du tournesol.

1851. **Usages de l'orseille.** — L'orseille est employée en teinture pour produire des violets. Il suffit de le dissoudre dans l'eau chaude et d'y ajouter un peu d'ammoniaque. Lorsqu'on fait usage d'une laque d'orseille, on ajoute un peu d'acide pour mettre l'acide colorant en liberté. Sur laine et sur soie, on obtient toutes les nuances violettes sans mordant; sur coton, il faut d'abord fixer un mordant d'alumine. Les violets à l'orseille sont peu solides.

COCHENILLE

1852. **Historique.** — La cochenille est un petit insecte qui vit sur différents cactus; on le recueille principalement au Mexique, au Brésil, et dans plusieurs autres pays de l'Amérique méridionale.

La cochenille est livrée au commerce à l'état d'insectes desséchés; on les réduit en poudre au moment de s'en servir.

Le principe colorant de la cochenille est la *carmine,* ainsi appelée parce qu'elle est la base du carmin.

Pelletier et Caventou ont autrefois préparé la carmine en traitant la cochenille par l'éther pour enlever le corps gras qui la recouvre, puis ils ont repris le résidu par l'alcool pour dissoudre la matière colorante et la faire cristalliser.

L'eau, l'alcool dissolvent bien la carmine, l'éther ne la dissout pas. La solution de la carmine est d'un rouge cramoisi; les acides la font virer au rouge vif, les alcalis au violet cramoisi. La carmine à l'état de pureté ne sert pas en teinture.

1853. **Usages de la cochenille.** — La cochenille est employée pour teindre en rouge cramoisi, en rouge groseille, en rouge écarlate et en rose, la laine et la soie. Comme la cochenille n'est pas une teinture par elle-même, il faut toujours mordancer le tissus. Sur coton, la cochenille n'est guère en usage que pour impression. Pour teindre en rose sur soie et sur laine, on emploie la *cochenille ammoniacale,* qui s'obtient en faisant un mélange de cochenille réduite en poudre et d'ammoniaque. Au bout de 24 heures, lorsque la matière forme pâte, on la renferme à l'abri de l'air, pour la dissoudre ensuite selon les besoins. La cochenille sert aussi à faire le *carmin* et la *laque carminée,* dont on fait une grande consommation dans la peinture artistique et dans la fabrication des fleurs artificielles.

1854. **Caractères des rouges à la cochenille.** — On reconnaît un rouge à la cochenille aux caractères suivants : l'hypochlorite de potasse ou de soude, ou l'eau de Javelle détruit le rouge cochenille. Le protochlorure d'étain, l'acide chlorhydrique le font virer à la couleur cerise. Lorsque sur un tissu teint en rouge cochenille on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou de protochlorure d'étain en dissolution, si l'on presse ensuite la partie humectée entre deux feuilles de papier blanc, celui-ci est taché en rouge comme avec les bois de teinture.

LAC-DYE

1855. **Historique.** — On reçoit de l'Inde trois sortes de *laques* ou *résine laque* connues sous les noms de *laque en bâton, laque en écaille* et *laque en grain.* La laque se recueille sur plusieurs arbres de l'Asie orientale, tels que le *ficus indica,* le *ficus religiosa*, etc.; elle est produite par un insecte qui est une espèce de cochenille vivant sur ces arbres. La matière colorante que l'on y trouve appartient à l'insecte et la résine à l'arbre. En teinture on ne fait usage que de la *laque en bâton,* qui est la plus riche en couleur. C'est avec elle qu'on prépare le *lac-dye,* qui veut dire *laque à teindre.*

1856. **Usages du lac-dye.** — Le lac-dye contient de la résine unie à la matière colorante. Pour s'en servir à la place de la cochenille, on le broie et on le met en contact avec de l'acide sulfurique, on verse dessus de l'eau bouillante et on filtre la liqueur. La résine précipitée reste sur le filtre, et la liqueur est employée pour teindre en rouge, comme avec la cochenille, la laine et la soie. A cause de la présence de l'acide sulfurique, on ne peut obtenir que des rouges sombres avec le lac-dye. La *laque en écaille* et la *laque en grain,* fondues avec du minium, du noir de fumée, etc., servent à faire la cire à cacheter.

KERMÈS

1857. **Historique.** — Le kermès est un insecte qui existe dans plusieurs parties de l'Europe et de l'Asie; il est un peu plus gros que la cochenille. Autrefois on teignait avec lui la laine, la soie en rouge ponceau; mais aujourd'hui il est abandonné. Les habitants de Tunis en font usage pour la teinture de certaines calottes; on se sert de sa solution alcoolique pour colorer plusieurs liqueurs.

CURCUMA

1858. **Historique.** — Le curcuma, auquel on donne les noms de *terra merita, safran des Indes,* est une racine qui croît dans les Indes orientales; on en tire la couleur jaune orangé la plus éclatante.

La couleur du curcuma est très-peu stable. Quand on trempe en effet du papier de curcuma dans une dissolution alcaline, il rougit; si on le plonge dans une dissolution acide, il jaunit.

1859. **Usages du curcuma.** — Le curcuma a été employé en teinture, pendant longtemps, pour faire des jaunes sur coton. On en ajoute encore quelquefois dans les couleurs écarlates et dans le jaune de gaude, pour leur donner du feu. C'est avec cette matière colorante que l'on corrige le plus facilement les défauts dans la teinture comme dans l'impression. Cependant, la couleur est tellement fugace qu'il faut toujours éviter, en présence du curcuma, les vapeurs ammoniacales, qui le font virer au rouge, ou les acides, qui le ramènent au jaune. Son application est des plus simples. Il suffit de tremper le tissu dans la décoction de curcuma.

On a cru avoir isolé la *curcumine* en traitant successivement le curcuma par l'alcool et par l'éther, qui dissout la curcumine, mais le produit paraît plus complexe qu'on ne le pensait.

En médecine, le curcuma est regardé comme excitant, diurétique et aromatique. On fait usage dans les laboratoires de sa solution alcoolique pour colorer le papier dit *papier de curcuma*, les pommades, le beurre, le riz, etc.

BOIS DE CUBA

1860. **Historique.** — Le bois jaune appelé *bois de Cuba* vient de l'Amérique centrale; il joue un grand rôle dans la teinture jaune, parce qu'il renferme beaucoup de matière colorante; mais pour qu'il s'unisse à la fibre textile, il a besoin d'un mordant d'alumine, de fer ou d'étain, selon les nuances.

M. Chevreul a extrait autrefois du bois jaune deux principes qu'il a désignés sous les noms de *morin blanc* et de *morin jaune*. Il n'a pas voulu donner à ces principes le nom de *morine*, par exemple, parce qu'il est persuadé que ce n'est pas la limite des résultats qu'on pourra obtenir. Avec le morin jaune et un sel à base de sesquioxyde de fer, suivant lui, on a du vert, et avec le morin blanc et un sel à base de sesquioxyde de fer (sulfate), on a un jaune rougeâtre. Mais en teignant avec le bois de Cuba qui contient les deux principes, on ne fait pas ces distinctions. Le morin blanc est peu colorant quand on l'emploie sans le contact de l'air. La décoction de cuba exposée à l'air pendant un certain temps s'altère et donne des couleurs brunes.

1861. **Usages du cuba.** — Pour employer le bois jaune, on

en fait une décoction dans laquelle on plonge le tissu mordancé. Lorqu'on conserve la dissolution de bois jaune, elle se dédouble en une matière jaune et en une matière rougeâtre qu'on peut séparer. On emploie aussi des *extraits de cuba* et des *laques,* principalement dans les impressions. Le jaune de cuba se marie bien avec le rouge et le bleu. C'est à cause de cela qu'on fait avec lui des couleurs orangées et des couleurs vertes. Le cuba est particulièrement utilisé dans la teinture sur laine pour faire des verts; il s'associe bien avec le carmin d'indigo.

QUERCITRON

1862. **Historique.** — Le quercitron, dont on se sert comme couleur jaune en teinture, est l'écorce du *quercus nigra.* Cette matière colorante est employée sous forme de *décoction,* sous forme de *laque* et sous forme d'*extrait.* Elle contient beaucoup de tannin. Tout le secret pour avoir de belles nuances avec elle consiste à la débarrasser du tannin. Pour cela, il faut faire la décoction à basse température et ajouter au bain un peu de gélatine afin de précipiter le tannin, on filtre ensuite la liqueur, et on teint avec elle à la température de 45° à 50°. Il y a dans ce tannin une couleur rouge qui se développe à une température élevée, et qui ne se fixe pas à une température basse. M. Chevreul a isolé la *quercitrine,* principe du quercitron.

1863. **Usages.** — Le quercitron est employé en teinture sur coton, de préférence, pour avoir des nuances jaunes; il sert peu sur laine et sur soie. Avec les sels de fer il produit de l'olive, avec la garance, de l'orangé, et avec le bleu, du vert. On imprime les laques de quercitron après les avoir traitées par l'acide chlorhydrique ou par l'acide oxalique.

FUSTET

1864. **Historique.** — Le fustet (*rhus cotinus* de Linné) est un bois riche en matière colorante, qui rentre dans le jaune orangé. On l'emploie beaucoup à cause de la richesse de sa couleur; mais il est très-altérable. Le fustet vaut mieux que le curcuma. Ce dernier donne une couleur plus rapprochée du jaune; cependant, quand on ajoute un peu de chaux dans un bain de curcuma, il donne l'orangé comme le fustet.

1865. **Caractères du fustet.** — Il est facile de distinguer le

fustet du curcuma et de la gaude. En effet, quand on verse un peu d'acide azotique sur une teinture au fustet, on produit une couleur rougeâtre, tandis qu'on n'a rien de semblable avec le curcuma et la gaude. Le curcuma devient plutôt jaune sous l'influence de l'acide azotique.

1866. **Usages du fustet.** — Autrefois, pour donner du feu au rouge écarlate, c'est-à-dire pour lui donner une teinte orangée, on ajoutait toujours un peu de fustet au bain de teinture ; mais c'était à tort, à cause de l'altérabilité du fustet.

Aujourd'hui, on emploie beaucoup encore le fustet, surtout dans l'impression, pour produire des jaunes et des jaunes orangés. Avec un peu d'indigo et de rouge, le fustet engendre la couleur *feuille-morte.*

Le fustet sert à teindre la laine, la soie et le coton, principalement pour les couleurs de fantaisie. On le fait entrer dans la teinture sous forme de *décoction*, d'*extrait* ou de *laque à base d'étain.*

Quand on emploie la décoction, on ajoute au bain un peu d'acide oxalique ou tartrique. Lorsqu'on veut un jaune clair, on rend toujours le bain acide, et on teint à une basse température ; si l'on augmentait la chaleur, on aurait une nuance qui vire au bouton d'or.

GAUDE

1867. **Historique.** — La gaude (*reseda luteola* de Linné) est une plante qui sert dans la teinture jaune. C'est elle qui donne le jaune le plus stable. A l'air lumineux, la couleur semblerait monter ; elle vire alors vers le jaune orangé. Les tiges de la gaude contiennent bien de la couleur, mais celle-ci réside plutôt dans les capsules et les feuilles que dans la graine. On se sert de la gaude en décoction à chaud ; seulement, pour lui conserver sa nuance, il ne faut pas laisser longtemps la dissolution de gaude sur le feu ; elle ne s'altère pas à l'air. M. Chevreul a isolé la *luteoline,* principe colorant de la gaude.

1868. **Usages de la gaude.** — La gaude sert pour la teinture en jaune sur laine et sur soie principalement, on en fait moins usage sur coton ; mais lorsqu'on teint avec cette matière colorante, on mordance toujours la laine et la soie à l'alun additionné de crème de tartre. Le coton doit être aussi aluné. Lorsqu'on veut dorer la soie, le coton, on les passe à l'eau de puits ou à l'eau contenant des traces de sous-carbonate de soude.

L'eau distillée ne produirait aucun effet. Quand on teint la laine en jaune de gaude, on n'obtient pas un jaune aussi beau si la gaude est en excès, la couleur devient fauve, parce qu'il se fixe sur la laine une matière qui altère l'éclat de la gaude.

La gaude est la couleur jaune la plus solide, elle résiste le mieux à l'air, à l'ammoniaque et aux effets de la lumière. Avec elle et le bleu d'indigo on fait le vert le plus stable.

GRAINE DE PERSE ET D'AVIGNON

1869. **Historique.** — Sous le nom de *graine de Perse,* de *graine d'Avignon,* on trouve dans le commerce le fruit du *rhamnus infectorius* (épine cormier). Les arbustes de la famille des rhamnées, les écorces, les racines et surtout les graines contiennent une couleur jaune qui a été jusqu'ici peu employée en teinture, mais qui l'est beaucoup dans l'impression.

Pour s'en servir, on fait bouillir les graines sans les écraser, afin d'éviter la présence des matières étrangères. Dans l'impression, on fait beaucoup usage des extraits de graine d'Avignon et de Perse. Ces extraits se dissolvent bien dans l'alcool, l'esprit de bois.

1870. **Usages.** — La graine d'Avignon, comme la graine de Perse, sert particulièrement dans l'impression et la teinture sur coton ; mais il faut toujours, pour fixer la couleur, qu'on applique sur le tissu un mordant d'alumine ou un mordant d'étain. On fait quelquefois usage de la graine d'Avignon pour donner une teinte orangée au rouge turc. Ces deux graines servent à la préparation d'une laque jaune connue sous le nom de *stil de grain,* destinée à peindre les parquets et les décors de théâtre.

1871. **Couleurs jaunes secondaires.** — Parmi les couleurs jaunes on peut encore remarquer les suivantes :

1° *Sarrette.* La sarrette ne sert guère aujourd'hui que pour teindre en jaune verdâtre les lisières des draps; elle a été remplacée par la gaude et le quercitron.

2° *Genêt.* Le genêt des teinturiers ou la génestrole n'est plus en usage.

3° *Safran.* Le safran jaune que l'on cultive dans le Gatinais renferme deux principes colorants : l'un jaune sans stabilité, et l'autre rougeâtre. On ne s'en sert guère que pour colorer les aliments féculents, le riz, les bonbons. La couleur est très-intense, elle se fixe bien, l'odeur en est agréable, mais le safran coûte cher.

4° *Epine-vinette.* L'épine-vinette ne sert guère que pour teindre les maroquins; elle n'est pas soluble dans l'eau, mais elle l'est dans l'alcool et les solutions alcalines.

5° *Gardenia.* Le gardenia, qui vient de Chine, est une plante dont les fruits contiennent des graines de couleur jaune; il suffit d'en faire une décoction et d'y ajouter un peu de sel d'étain. En Europe, cette matière est très-rare.

ROCOU

1872. **Historique.** — Le rocou est une matière colorante que l'on retire des graines du *rocouyer.* On s'en sert pour teindre les tissus en jaune orangé; cette couleur est très-économique, c'est une couleur de ménage. En Chine, elle est très-répandue dans les familles. Là comme en Europe, on trouve dans le commerce le rocou sous forme de pâte, de pain ou de tablette.

Le rocou est une matière résineuse, soluble dans l'esprit de bois, l'alcool et les dissolutions alcalines, mais il n'est pas soluble dans l'eau pure. Le chlorhydrate d'ammoniaque est souvent employé pour le dissoudre.

1873. **Préparation du rocou.** — On fait macérer dans l'eau pendant quelques semaines les graines du rocouyer, puis on recueille le dépôt et on le fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. Pour se servir en teinture de cette matière, on la fait dissoudre dans de l'eau rendue alcaline.

Le principe colorant du rocou est la *bixine,* que l'on obtient en traitant le rocou en pâte par un alcali. Il suffit ensuite de sursaturer la liqueur par un acide, le principe colorant se dépose.

1874. **Usages du rocou.** — Le rocou sert à teindre le coton et la soie en jaune orangé. Quand on veut faire une teinture orangée uniforme sur le coton, on le passe dans une dissolution ammoniacale de rocou, et on fixe la couleur en le trempant dans de l'eau acidulée. Pour l'impression, on dissout le rocou dans un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'amidon. L'inconvénient du rocou, c'est de se dissoudre dans l'eau de savon, dans le carbonate de potasse et de soude. On ne peut nettoyer les tissus teints en rocou que dans l'eau acidulée. Cependant le rocou est précieux pour la teinture de la soie, c'est avec lui qu'on teint les rubans pour la Légion d'honneur; on les passe d'abord en rocou, puis en carthame, et enfin dans de l'eau acidulée par de l'acide tartrique. On se sert de la dissolution de rocou pour

colorer en jaune orangé les huiles, les graisses, les vernis, certain cirage.

1875. **Caractères du rocou.** — Le rocou passe au bleu par l'acide sulfurique concentré ; il se dissout dans les alcalis. Un ruban teint en rocou et en carthame se reconnaît de la manière suivante : avec une dissolution alcaline on enlève d'abord la carthamine, puis, si l'on prolonge l'opération, on fait disparaître le rocou qui est orangé. C'est parce que le rocou contient du rouge et du jaune qu'on donne souvent un pied de rocou aux tissus de soie qui doivent être teints en rouge solide par la cochenille et la composition d'étain.

CACHOU

1876. **Historique.** — Le cachou est une matière astringente qu'on désignait autrefois sous le nom de *terre du Japon.* On l'extrait du *mimosa cathecu* (famille des légumineuses). A Bombay et au Bengale on prépare le cachou en faisant bouillir dans de l'eau des copeaux de cet arbre, et en évaporant la solution ; on a ainsi un extrait qu'on livre au commerce sous forme de gâteau. Il y a deux siècles, le cachou fut introduit dans la pharmacie comme astringent ; déjà cependant, dans l'Inde, on s'en servait pour impression ; aujourd'hui, il est répandu dans tous les ateliers de teinture.

1877. **Propriétés du cachou.** — Le cachou est soluble dans l'eau, dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. A la longue, il est altéré par l'eau de Javelle ou les hypochlorites. La potasse, la soude ne l'attaquent pas. Le bichlorure d'étain le dégrade sans faire virer la nuance. Lorsqu'on brûle un tissu chargé de cachou, on a pour cendre de la chaux, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de cuivre ou du fer, qui sont employés pour le fixer.

1878. **Usages du cachou.** — Le cachou entre aujourd'hui en grande quantité dans la teinture et l'impression sur laine, soie et coton, pour faire des couleurs noisette et chocolat. Il suffit de tremper le tissu dans une dissolution de cachou, puis, pour fixer la couleur, de le plonger dans du bichromate de potasse, du sulfate de cuivre ou du fer, selon la nuance. En ajoutant au cachou un peu d'alcali, on lui donne une couleur rougeâtre qui peut aller jusqu'au rouge acajou. L'acide acétique, l'acide sulfurique précipitent le cachou de ses dissolutions. On fait aujourd'hui avec le cachou des couleurs modes qui vont jusqu'au noir, quand

on associe à cette matière colorante le sulfate de fer et le sulfate de cuivre.

Le cachou combiné avec le bleu de Prusse donne sur soie des noirs solides qui surchargent le poids du tissu ; malheureusement, ces noirs cassent la soie. En médecine, on l'emploi comme tonique et astringent : ainsi, pour corriger la mauvaise odeur de l'haleine, on le conseille quelquefois.

VERT DE CHINE

1879. **Historique.** — Sous le nom de *vert de Chine,* de *Lokao*, il s'est vendu pendant quelque temps une matière qu'on extrayait en Chine de certains rhamnus, servant à teindre en vert le coton, la soie ; mais son prix élevé l'a fait abandonner.

COULEURS COMPOSÉES

En associant les couleurs simples on peut faire les couleurs composées, dont le nombre devient infini par les dégradations successives.

1° *Orangé.* On fait l'orangé en ajoutant du jaune à du rouge. La proportion varie selon les nuances et les matières colorantes.

2° *Vert.* On obtient du vert en mêlant du jaune à du bleu. Ainsi le bleu d'indigo, le bleu de Prusse associés à de l'acide picrique, à du fustet, à de la gaude, donnent du vert.

3° *Violet.* Le violet se produit par le mélange du rouge et du bleu. Par exemple, la cochenille avec le bleu d'indigo donne le violet le plus solide ; mais ce violet n'est pas comparable au violet d'aniline pour la beauté. Ce dernier est en réalité un mélange de rouge et de bleu d'aniline.

4° *Noir et gris.* On prépare le noir et le gris en traitant une matière astringente comme la noix de galle, le sumac ou un tannin quelconque, par un sel de fer. En ajoutant un peu de jaune qu'on emprunte au bois jaune, à la gaude, etc., on a le plus beau noir. La nuance varie du gris au noir selon les proportions. Mais en réalité, pour produire du noir, il faut réunir le rouge, le bleu et le jaune dans des proportions convenables. C'est même à cause de cela qu'on introduit souvent un peu de bleu et de jaune dans les teintures noires. Dans l'impression on se sert aujourd'hui du noir d'aniline, dont le reflet et la solidité sont remarquables.

GÉNÉRALITÉS SUR LES FIBRES TEXTILES

1880. Fibres textiles. — On emploie dans l'industrie deux sortes de fibres textiles : les *fibres textiles végétales* et les *fibres textiles animales.*

Les premières sont en général le *lin,* le *chanvre,* le *coton,* le *phormium tenax,* le *djute* ou *chanvre du Bengale,* le *china grass,* le *crin végétal,* le *sparte,* etc.

Les fibres animales sont les laines de diverses provenances, les soies, les poils.

1881. Propriétés des fibres végétales. — En général, les fibres des végétaux sont détruites par les acides; elles résistent aux alcalis moyennement concentrés, ne se colorent pas par l'acide azotique, et se dissolvent dans l'ammoniure de cuivre. Les fibres animales, au contraire, sont attaquées par les alcalis et résistent en général aux acides; elles sont colorées en jaune par l'acide azotique.

Lorsqu'on met de la laine, pendant un certain temps, dans de l'eau bouillante contenant des acides minéraux ou des sels acides comme le nitrate de mercure, elle se feutre.

Si l'on fait bouillir des fibres végétales (lin, chanvre, coton) avec un alcali énergique dans une marmite autoclave sous une haute pression, elles ne sont pas altérées; il n'y a qu'un changement physique qui s'opère, les fibres se resserrent. Par exemple, qu'on fasse bouillir des bas de coton dans une dissolution de soude caustique concentrée, ils ne seront pas modifiés, mais ils se raccourciront. Pour les ramener à leur état normal, il suffira de les laver dans de l'eau acidulée. Un tissu ainsi contracté fixe deux fois plus de matière colorante. Cette propriété démontre qu'on peut laver les fibres végétales dans des dissolutions alcalines peu concentrées. Les alcalis en contact avec les fibres textiles végétales à l'abri de l'air ne les altèrent pas, mais en présence de l'air ils les détruisent par suite d'une oxydation qui a lieu. Quand on plonge un tissu de coton dans de l'eau de chaux, de manière à le mettre à l'abri du contact de l'air, il n'est pas attaqué; mais si l'on n'en met qu'une partie dans l'alcali en présence de l'air, la partie en contact avec l'eau de chaux et l'air sera altérée.

Les oxydes métalliques, sous l'influence de certains corps, peuvent aussi provoquer une altération dans les fibres textiles. Ainsi, quand on trempe du coton dans une dissolution de sulfate ferreux

une oxydation se produit à l'air, le coton est altéré. L'oxyde de cuivre en contact avec l'ammoniaque attaque les tissus de coton.

1882. **Action des acides sur les fibres végétales.** — Les acides se comportent différemment en présence des fibres végétales, selon qu'ils sont de nature organique ou minérale. Par exemple, les fibres végétales peuvent être mises en contact à froid ou à chaud avec des acides organiques comme les acides acétique, tartrique, oxalique, sans subir sensiblement d'altération. Au contraire, lorsqu'on trempe dans de l'acide azotique ou sulfurique même étendu, du coton, il sera altéré après la dessiccation. Cette propriété est remarquable : en effet, des tissus de laine, chaîne coton, qui sont blanchis à l'acide sulfureux ont été altérés au moment du vaporisage, parce que le coton était détruit par l'acide sulfurique qui s'était formé.

Les sels acides provenant des sels minéraux attaquent également les fibres végétales.

Ainsi, quand on imprime sur un tissu de coton du nitrate ferrique et du nitrate aluminique, après la dessiccation, partout où on a déposé du nitrate ferrique, le tissu est altéré, et partout où on a fixé du nitrate aluminique, il n'y a pas d'altération, si toutefois l'on a ajouté à l'alumine un peu d'acétate de soude pour saturer l'acide nitrique.

Les acides concentrés agissent différemment sur les fibres végétales. Quand on trempe du papier ou un tissu de coton dans de l'acide sulfurique concentré, on le contracte ; si on ne le laisse qu'une minute ou deux dans l'acide, et si on le lave aussitôt dans de l'eau ou mieux dans de l'eau ammoniacale, le coton qui le constitue change de nature et devient plus résistant ; on a ainsi du *parchemin végétal,* aujourd'hui en usage dans la reliure et dans la dialyse ; mais si l'on prolonge le contact du coton avec l'acide, une altération se produit, la matière devient gommeuse, et par l'ébullition elle se change en glucose.

L'acide azotique dissout également le tissu ligneux, l'oxyde, et le transforme en acide oxalique.

1883. **Action des alcalis et des acides sur les fibres animales.** — La laine et la soie en contact avec un alcali comme la potasse et la soude, se dissolvent et forment une espèce de savon. Les sels alcalins agissent de même sur les fibres animales mais moins énergiquement. C'est à cause de cette propriété que dans les lessives pour tissus de laine on fait usage de solutions alcalines faibles.

Depuis quelques années on a fait une application de cette propriété. On met en contact avec une dissolution de soude concen-

trée des chiffons de laine, soie et coton; la laine et la soie se dissolvent et le coton reste; on le retire pour le faire servir de nouveau à la fabrication des tissus communs; la dissolution alcaline est employée comme engrais.

Les acides concentrés attaquent la laine et la soie; l'acide sulfurique concentré dissout la laine et la soie, mais le même acide étendu ne les modifie pas, la laine seule se feutre.

Les acides azotique et chromique agissent d'une manière particulière sur la laine et la soie. L'acide azotique attaque la laine et la soie; il les colore en jaune lorsqu'il est à un certain degré de concentration.

L'acide chromique en contact momentanément avec la soie ne l'altère pas; mais si le contact est prolongé en présence de la lumière, la soie se désagrége.

1884. **Séparation de la laine, de la soie et du coton.** — Pour séparer la soie de la laine et du coton, il suffit de plonger le tissu dans une dissolution de chlorure de zinc à 40° Baumé, renfermant de l'oxyde de zinc en excès; la soie se dissout, tandis que la laine et le coton résistent; le coton seul se contracte. Pour reprendre la soie qui n'est pas détruite chimiquement, on ajoute de l'eau acidulée à la liqueur qui s'empare de l'oxyde de zinc; on filtre le liquide; sur le filtre reste la soie. Celle-ci, mise en contact avec le nitrate de mercure, se colore.

Pour distinguer la soie de la laine, on chauffe, dans un tube fermé par un bout, le tissu avec une dissolution de plombite de soude; s'il y a de la laine, la dissolution se colore en noir parce que la laine contient du soufre. Toutefois, si le tissu était teint en noir, il faudrait le décolorer avant de l'examiner. Pour reconnaître le coton, on plonge le tissu dans une dissolution de soude caustique; la laine et la soie se dissolvant, le coton reste. Le coton à l'état de pureté n'étant rien autre chose que de la cellulose, se dissout très-bien dans de l'oxyde de cuivre ammoniacal. Ainsi, si dans un tube fermé par un bout on mêle une dissolution d'oxyde de cuivre ammoniacal avec du coton ou de la ouate, au bout de quelques minutes le coton est dissous. On peut faire reparaître la cellulose à l'état de précipité gélatiniforme, en versant un peu d'acide chlorhydrique dans la dissolution. Il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure de cuivre.

1885. **Caractères distinctifs du phormium tenax, du djute.** — Dans la fabrication des toiles à voiles pour la marine, on emploie spécialement du lin et du chanvre à cause de leur propriété résistante. Il y a trente ans, on avait constaté que le

phormium tenax offrait un caractère plus résistant à l'état écru que les fibres du chanvre; mais on a bientôt remarqué que lorsqu'on enlève par le blanchiment les matières qui lui donnent de la résistance, le phormium tenax résiste moins à la pression que le lin et le chanvre. M. Vincent, pharmacien de la marine, a donné un procédé propre à faire reconnaître le phormium tenax et le djute. Son procédé consiste à plonger d'abord dans une dissolution de chlore ou d'hypochlorite alcalin les fibres textiles à examiner, puis à les mettre en contact avec de l'ammoniaque. Le phormium tenax et le djute se coloreront en rouge, parce qu'ils renferment une matière étrangère à la cellulose susceptible de se colorer, tandis que le lin et le chanvre ne se colorent pas.

1886. **Distinction du crin végétal et du crin ordinaire.** — On emploie aujourd'hui assez souvent le crin végétal à la place du crin ordinaire, en guise de matelas. Le moyen de distinguer ces deux substances consiste à les faire bouillir dans une dissolution de soude; le crin ordinaire se dissout, tandis que le crin végétal résiste.

BLANCHIMENT DES FIBRES TEXTILES

1887. **Historique.** — Blanchir une fibre textile, c'est la débarrasser des matières étrangères. Le blanchiment n'est plus aussi complexe qu'autrefois sous le rapport des procédés; cependant il n'est pas moins difficile à exécuter, parce qu'aujourd'hui on fabrique non-seulement des tissus avec une seule matière textile, mais on en fait beaucoup dans lesquels on associe la laine, la soie, le coton et quelquefois d'autres produits végétaux. De là des différences dans les procédés de blanchiment. En outre, sur un tissu brut on peut trouver des corps étrangers, comme des matières colorantes, des substances grasses. On sait d'ailleurs que pour les opérations de la filature et du tissage, on introduit une foule de substances, selon les besoins, telles que du savon, des corps gras, de la gélatine, du gluten, de la gomme, de l'amidon, de la fécule, de la dextrine, des sels à base de zinc, de cuivre, de plomb, de chaux, en un mot toutes les substances qui constituent le *parment*.

1888. **Opérations du blanchiment.** — Le blanchiment en général se compose de deux parties distinctes : 1° les *opérations préliminaires*, qui comprennent le *grillage*, le *flambage*, le *rasage*, le

dégommage; 2° le *blanchiment proprement dit*, qui est formé du *dégraissage* et de la *décoloration.*

1° *Opérations préliminaires.* Ordinairement on fait subir aux tissus écrus deux opérations pour leur enlever les matières à la surface. Autrefois des femmes, appelées *tondeuses*, faisaient disparaître, à l'aide de ciseaux courbes, les nœuds qui existent dans les tissus par suite du raccordement des fils. Plus tard, à ces ouvrières on substitua les *tondeuses mécaniques,* qui servaient dans le principe pour les tissus de laine et pour les draps. Les tondeuses mécaniques, composées de lames qui passaient à la surface des tissus, présentant l'inconvénient de couper quelquefois les fils à l'endroit des nœuds, on les a remplacées, principalement pour les batistes, par une opération appelée *grillage,* qui consiste à faire passer le tissu sur une flamme produite par l'alcool, l'acétone, le gaz de l'éclairage ou un combustible quelconque.

Actuellement, les tissus de laine et certains tissus de coton sont grillés en passant sur une plaque métallique chauffée au rouge cerise.

Après le grillage, les tissus sont trempés dans de l'eau pour faire gonfler la colle qui a pu rester dans les pores; on procède ensuite au lavage ou dégorgeage, afin de faire disparaître de l'intérieur du tissu les matières gorgées d'eau.

2° *Dégorgeage.* Autrefois, pour dégorger un tissu, on le battait dans l'eau comme on bat le linge dont on veut extraire l'eau. Un marteau en bois, appelé *foulon*, frappait le tissu dans une auge; mais cette machine produit peu d'effet; elle a aussi l'inconvénient de contracter le tissu. On fait quelquefois usage d'une espèce de tambour à quatre compartiments dans lesquels on amène de l'eau par l'axe. Les tissus introduits dans chaque compartiment subissent un choc par le mouvement de rotation qui est imprimé au tambour. C'est principalement pour dégorger les calicots, les jaconas et les tissus fins qu'on emploie ce genre de dégorgeage.

Depuis peu, on a introduit avec succès le *clapaut*, qui consiste en une série de cuves ou compartiments dans lesquels on fait circuler mécaniquement les tissus, de manière qu'on peut recueillir les matières étrangères quand elles ont cessé de faire corps avec les fibres textiles.

1889. **Blanchiment proprement dit du coton.** — Le blanchiment des tissus de coton se compose de deux opérations : le *dégraissage* et la *décoloration.*

1° *Dégraissage.* Le dégraissage a pour but d'enlever toutes les substances qui masquent les matières colorantes ou qui empêchent d'obtenir une coloration complète. Par exemple, les matières

résineuses, les corps gras, les parments, en un mot, les substances qui entrent dans l'encollage des fils sont enlevés par le dégraissage.

Les agents de dégraissage sont les alcalis, la potasse, la soude caustique, la chaux, les savons ordinaires, les savons de résine, la mélasse.

Autrefois on faisait beaucoup usage de potasse caustique et de soude caustique. La potasse caustique étant devenue plus cher, on l'a remplacée par la soude caustique; mais celle-ci produisant des irrégularités dans le dégraissage, on lui a substitué la chaux. Aujourd'hui donc on dégraisse à la chaux, de préférence à la soude caustique, qui contracte le tissu, et à la soude carbonatée, qui produit peu d'effet. Mais pour que le dégraissage à la chaux soit sans inconvénient, il faut que le tissu ait le contact de la chaux à l'abri de l'air, dans un appareil autoclave; sans cette précaution, le tissu est altéré.

Depuis l'introduction du *savon de résine,* un changement heureux s'est opéré.

On trouve en effet, sur les tissus, des corps gras qu'on enlève bien par la chaux, parce qu'il se forme des savons de chaux; mais à côté des corps gras on rencontre quelquefois des résines qui résistent à l'action de la chaux. Ces résines peuvent aujourd'hui être enlevées par la colophane ou le galipot. En Alsace, de tout temps, les bonnes ménagères ajoutent un peu de résine à leur lessive pour faire disparaître tout ce qui est résineux.

Quand on veut mettre les corps gras en liberté, on a recours à la soude carbonatée, qui forme avec le corps gras un savon soluble. Il existe encore quelques agents qui, comme la mélasse, le sucre, agissent à la manière de l'acide tartrique, masquent les oxydes ou les dissolvent; on en fait usage dans des cas particuliers. Par exemple, lorsque sur un tissu on remarque un sel de cuivre, il suffit d'ajouter au bain de chaux un peu de sucre pour que la potasse ne précipite plus ce sel. Quand on veut dissoudre les oxydes qui restent sur les fibres, on introduit avec succès dans le bain de chaux un peu de mélasse.

On peut résumer les opérations du dégraissage de la manière suivante : faire bouillir les tissus dans un bain de chaux à l'abri de l'air, les soumettre à deux ou trois lessives de soude caustique, puis les mettre en contact avec du carbonate de soude, en exécutant ces opérations sous une pression de plusieurs atmosphères.

2° *Décoloration.* La décoloration a pour but de donner au tissu la blancheur la plus éclatante. Les agents de décoloration que

l'on peut employer sont : le chlore gazeux ou liquide, l'acide hypochloreux, les hypochlorites de chaux, de soude, de potasse, de magnésie, de zinc, l'eau oxygénée, l'essence de térébenthine, le manganate et l'hypermanganate de potasse, le bichromate, le chlorate de potasse ou de soude. Mais parmi tous ces agents, le plus employé est l'hypochlorite de chaux ou chlorure de chaux. Le chlore gazeux ou liquide, l'acide hypochloreux ont été abandonnés dès l'origine, à cause de leur action sur les organes de la respiration. Les hypochlorites de magnésie, de zinc et les autres corps oxydants servent rarement.

Pour décolorer les tissus de coton, on les met en contact avec une dissolution d'hypochlorite de chaux pendant quelque temps, puis, pour faire agir le chlore, on les passe dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ou bien on ajoute un peu d'acide dans le bain et on lave le tissu. Selon les besoins, on refait passer les fibres textiles dans un bain alcalin.

Toutes les opérations précédemment indiquées sont particulièrement exécutées pour le blanchiment des calicots, de la mousseline, des jaconas, etc. On peut les résumer de la manière suivante : lessiver le tissu à la chaux, le dégorger au clapeau, le passer dans de l'eau acidulée, le dégorger de nouveau, le lessiver au sel de soude et au savon de résine, le dégorger, le passer au chlorure de chaux, puis dans de l'eau acidulée, enfin le laver à grande eau.

1890. **Blanchiment des fibres végétales différentes du coton.** — On suit pour ce blanchiment à peu près les mêmes procédés ; cependant certaines matières textiles réclament quelques opérations préliminaires que nous ne pouvons qu'indiquer ici. Par exemple, le lin, le chanvre subissent les préparations suivantes avant le blanchiment : *rouissage, teillage, peignage, cardage des étoupes, étalage, étirage, doublage, laminage, filage à sec, à l'eau chaude, apprêts des fils et tissage.*

Le *rouissage* consiste à plonger le lin, le chanvre, dans de l'eau stagnante ou courante, à l'effet de séparer les matières qui sont solubles dans l'eau. Les opérations subséquentes sont la conséquence de celle-ci. Le blanchiment s'exécute ensuite de la même manière que pour les tissus de coton.

Les toiles qui sont employées pour voiles dans la marine ne peuvent pas être passées, selon les règlements, dans un bain de chlorure de chaux ou dans un bain acide. Dans ce cas particulier, on remplace le chlorure de chaux par le carbonate de soude, la soude caustique, le savon de résine selon les besoins, et on opère à vase clos. On termine les opérations en passant le tissu dans

de l'eau acidulée, puis dans de l'eau contenant du carbonate de soude ou de l'ammoniaque.

La paille et certaines matières végétales, après avoir été blanchies à la lessive alcaline, sont soumises à l'action de l'acide sulfureux. Dans ce cas particulier, la couleur qui est sur la fibre n'est pas détruite, elle n'est que dissimulée.

1891. **Blanchiment des laines.** — Les laines contiennent des corps gras en quantité variable ; sur une laine il y a jusqu'à 75 pour cent de matières étrangères.

Jusque dans ces dernières années, les laines en toison étaient passées à l'eau de chaux, puis lavées fortement ; mais le lavage se faisait mal lorsque l'eau était chargée de sels. On a fait usage ensuite d'eau de savon, on débarrassait ainsi la laine de son *suin* qu'on n'utilisait pas. Aujourd'hui, on met la laine en toison en contact avec 6 à 7 pour cent d'eau de savon à laquelle on ajoute de la soude caustique en quantité telle que la laine ne perd pas son élasticité et sa souplesse. On fait passer la laine successivement dans des bassins qui renferment des dissolutions de savon de plus en plus légères, puis dans de l'eau pure. Cette méthode permet de recueillir le savon et de le décomposer ensuite par un acide. On fait en effet des bougies ou du savon avec les corps gras qu'on recueille ainsi. Les tissus de laine peignée sont blanchis à la soude légèrement caustique, puis soumis à l'action de l'acide sulfureux. Les laines blanchies de cette manière doivent être dégorgées fortement, autrement l'acide sulfureux qui reste se change, sous l'action de l'air, en acide sulfurique, qui nuit dans les opérations suivantes.

1892. **Blanchiment de la soie.** — Les soies gréges sont impropres à la teinture ; elles contiennent de 19 à 22 pour cent de matières étrangères. Pour les enlever, on emploie ordinairement un procédé qui consiste à traiter la soie par l'eau de savon. Cette opération, qui constitue le *décreusage,* se compose de trois parties : le *dégommage,* la *cuite* et le *blanchiment.*

1° *Dégommage.* Le dégommage consiste à plonger la soie en écheveaux dans de l'eau de savon portée à la température de l'ébullition pendant un temps déterminé.

2° *Cuite.* La cuite s'effectue en mettant la soie dégommée dans des sacs à claire-voie et en la faisant bouillir pendant un certain temps dans de l'eau moins riche en savon que dans l'opération précédente.

3° *Blanchiment.* Pour effectuer le blanchiment, on plonge de nouveau la soie cuite dans de l'eau de savon de Marseille portée à la température de l'ébullition, puis on la lave à l'eau pure. Les

soies qui doivent avoir le maximum de blancheur sont ensuite soumises à l'action de l'acide sulfureux.

M. Michel, de Lyon, industriel très-renommé, enlève le *grès* à la soie en la faisant bouillir dans de l'eau de savon, sous une haute pression, et en la passant ensuite dans de l'alcool. Lorsqu'on veut conserver le *grès* pour donner du poids à la soie, on traite la soie par de l'acide sulfurique nitreux qui permet de blanchir la soie comme à l'ordinaire, et on l'expose, après le blanchiment, à l'action de l'acide sulfureux, s'il est nécessaire.

MORDANÇAGE

1893. **Historique.** — Il existe très-peu de matières colorantes qui puissent être fixées sur un tissu sans le concours d'un corps étranger qu'on nomme *mordant*. En général, les matières colorantes jouent le rôle d'acides, et le corps qu'on emploie comme auxiliaire, celui de base. La difficulté de la teinture consiste donc à trouver les corps qui s'associent le mieux avec les matières colorantes.

Mordancer un tissu, c'est fixer sur l'étoffe un oxyde comme l'alumine, qui se combine avec la matière colorante. On dit souvent que l'acide tartrique, l'acide sulfurique, le bisulfate de soude, que l'on emploie particulièrement dans la teinture sur laine, sont des mordants; c'est une erreur. L'acide tartrique, par exemple, n'est pas un mordant; il ne fait qu'enlever les matières étrangères, par suite il prédispose le tissu à recevoir la matière colorante. L'acide tartrique joue un rôle nécessaire dans la teinture sur laine, parce qu'on ne teint la laine que sous une influence acide. On rend le bain acide par une autre raison qui a aussi sa valeur. Beaucoup de matières colorantes se dissolvent mieux dans une liqueur acide. On évite ainsi les inégalités qui ont lieu lorsqu'une couleur se précipite trop vite sur un tissu.

1894. **Mordants en usage.** — Les principaux mordants en usage sont les mordants d'alumine et les mordants de fer. Selon les circonstances, on fait aussi usage des mordants d'étain, de chrome et de manganèse, mais en moins grande quantité.

1° *Mordants d'alumine.* On distingue deux sortes de mordants d'alumine : ceux qui cèdent l'alumine sans le secours d'autres agents que l'air ou la chaleur, et ceux qui ne l'abandonnent qu'avec le concours de certains agents.

Les premiers mordants sont : l'acétate d'alumine, le pyrolignite d'alumine, l'alun saturé, le sulfate d'alumine en dissolution dans

l'acide acétique, le tartrate d'alumine, l'oxalate d'alumine et l'aluminate de potasse.

Les seconds sont : le sulfate d'alumine, le nitrate d'alumine et le chlorure d'aluminium.

2° *Mordants de fer.* Parmi les mordants de fer il faut citer les acétate et pyrolignite de fer, les nitrates, les sulfates, les chlorures de fer seuls ou avec le concours du chlorate de potasse, le nitro-sulfate et l'oxalate de fer, les arséniates et arsénites de fer, dissous dans l'acide oxalique ou chlorhydrique.

Tous ces mordants sont employés en teinture selon les nuances et selon les tissus. En général, on mordance la laine et la soie avec l'alun additionné de crème de tartre, et on mordance le coton avec l'acétate d'alumine. Ces corps sont particulièrement en usage pour fixer les couleurs tendres.

La dissolution d'étain est ajoutée en petite quantité pour la couleur écarlate, le rose et le jaune doré.

TEINTURE ET IMPRESSION

1895. **Historique.** — La teinture consiste à faire une dissolution de la matière colorante à des températures qui varient selon la nature des matières, à y plonger le tissu mordancé pendant un certain temps, puis à le laver.

L'impression a pour but, au contraire, de localiser sur le tissu des mordants et des couleurs. Il y a une différence entre la teinture et l'impression. Par la teinture on colore uniformément un tissu, par l'impression on ne fait qu'une teinture localisée.

L'impression sur tissu, sur papier, sur porcelaine, présente plus de difficultés que la teinture, parce qu'il faut dans l'impression se préoccuper du dessin, de la gravure et des moyens d'imprimer les couleurs.

L'industrie de l'impression a été apportée de l'Inde, de là le nom d'*indienneur*. Ce n'est pas que l'on imprimait alors comme aujourd'hui ; on se contentait de peindre sur les tissus des sujets, puis on les séchait au soleil. C'est de ce procédé qu'est venu le nom de *toiles peintes*.

1896. **Modes d'impression.** — Les procédés d'impression sont de deux sortes, savoir : l'*impression en relief* et l'*impression en taille-douce*.

1° *Impression en relief.* L'impression en relief consiste à appliquer, à l'aide d'une planche gravée en relief, sur un tissu, sur

une feuille de papier, sur un corps quelconque, un mordant, une couleur délayée dans une matière mucilagineuse.

2° *Impression en taille-douce.* L'impression en taille-douce ou en creux consiste à faire entrer une couleur, un mordant délayés dans un mucilage, dans les cavités d'une gravure, et à l'appliquer ensuite sur le tissu. Par la compression, le tissu pénètre jusque dans les creux de la gravure, et il enlève ainsi la couleur ou le mordant.

Les perfectionnements apportés dans l'impression ont introduit des modifications très-remarquables dans toutes les branches de cette industrie. On imprime aujourd'hui d'une manière intermittente et d'une manière continue.

Imprimer d'une manière intermittente, c'est appliquer les planches sur lesquelles on a déposé les couleurs successivement. Cette opération s'effectue à la main. Imprimer d'une manière continue, c'est faire passer le tissu sur la gravure mécaniquement, sans interruption.

1897. **Enlevage. — Réserve.** — Dans l'impression, on peut enlever une portion de la matière colorante fixée sur un tissu, à l'aide d'un produit qui la fait disparaître : cette opération porte le nom d'*enlevage ;* ou bien on applique sur le tissu une matière qui empêche la teinture de se fixer à certains endroits, ce qui constitue la *réserve.* De là les impressions en couleur dites *enlevage* et les impressions en couleur dites *réserve.* Nous prendrons pour exemple d'impression l'outremer. Jusqu'ici il a été impossible de fixer l'outremer sur un tissu quelconque par la teinture. Pour l'appliquer, il faut employer une matière agglutinante qui ne détruise en rien l'éclat de la couleur. Généralement on délaye l'outremer dans de l'albumine ou blanc d'œuf, avec un peu de gomme qui rend le mélange moins coulant, puis on l'applique, à l'aide d'une planche ou d'un procédé mécanique, sur le tissu. On laisse reposer l'étoffe pendant quelques heures, enfin on la soumet à l'action de la vapeur qui coagule l'albumine, et par suite fixe la couleur en l'emprisonnant.

ANALYSE CHIMIQUE

MÉTHODE D'ANALYSE POUR RECONNAITRE UN MÉTAL, UNE BASE, UN ACIDE, UN SEL

Quand on veut faire une analyse, c'est-à-dire reconnaître un métal, une base, un acide ou un sel, on peut employer la *méthode par voie humide* ou la *méthode par voie sèche*. Nous n'indiquerons que la première méthode, en remarquant qu'il faut toujours opérer sur de très-petites quantités de matière.

Essai préliminaire. — Avant de procéder à une analyse, il faut faire l'essai des réactifs suivants sur la matière à examiner.

1° *Action de l'eau.* Pour reconnaître la nature d'un corps, on cherche d'abord à le dissoudre dans l'eau. Il pourra se dissoudre en totalité, en partie, ou ne pas se dissoudre. Si la liqueur ne reste pas limpide après agitation, c'est que le corps n'est pas dissous. Pour savoir si une partie est dissoute, on fait évaporer une portion de la liqueur sur une lame de platine, puis on examine s'il y a un résidu. Si le résidu existe, c'est qu'une portion du corps a été dissoute. Quelquefois la dissolution étendue d'un excès d'eau donne lieu à un précipité et à un sel acide en dissolution. Par exemple, le sulfate, le nitrate de mercure se décomposant en sous-sulfate, en sous-nitrate de mercure insoluble dans l'eau, il reste un sel acide en dissolution dont on reconnaît la présence en faisant évaporer une petite portion de la liqueur. Le nitrate de bismuth en contact avec un excès d'eau se décompose également en nitrate acide soluble et en oxyde blanc de bismuth insoluble.

Il peut arriver qu'en plongeant le corps dans l'eau, on ait un dégagement d'hydrogène pur; dans ce cas, la substance qu'on essaye de dissoudre est un métal ou un alliage qui décompose l'eau, comme l'amalgame de sodium, l'amalgame de potassium.

On pourrait aussi avoir un dégagement d'hydrogène arsenié, d'hydrogène phosphoré. Ce cas se présenterait si l'on venait à dissoudre un arséniure, un phosphure de potassium, de baryum ou de calcium.

Ces remarques faites, supposons que le corps ne se dissolve

pas dans l'eau ou que l'on ait recueilli sur un filtre la partie insoluble.

2° *Action de l'acide chlorhydrique.* On traite le corps insoluble dans l'eau par l'acide chlorhydrique, on a une dissolution de la matière ou un résidu. Pour voir si le corps a été dissous, on verse un peu d'ammoniaque dans une petite portion de la liqueur; s'il y a eu dissolution, le précipité reparaît. Comme exemple, si l'on verse de l'acide chlorhydrique sur du phosphate de baryte ou de chaux, on a une dissolution, et en ajoutant à cette dissolution un peu d'ammoniaque, on reproduit le précipité. S'il y avait une décomposition évidente, c'est-à-dire si quelque chose était éliminé, l'ammoniaque ne régénérerait plus le précipité.

Quand on verse de l'acide chlorhydrique sur un corps solide, on peut produire une effervescence comme lorsqu'on verse un acide sur un carbonate. On recueille alors une portion du gaz, et on le met en contact avec de l'eau de chaux; s'il se fait un trouble, c'est qu'il s'est dégagé de l'acide carbonique.

On ne peut pas dire immédiatement que le corps est un carbonate, parce que les cyanates peuvent faire effervescence. Le plus souvent, cependant, le dégagement d'acide carbonique est dû à un carbonate ou à un bicarbonate. L'effervescence peut provenir d'un dégagement d'hydrogène, comme lorsqu'on traite le fer, le zinc, par l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Le gaz peut être de l'hydrogène sulfuré, on le reconnaît à son odeur et au papier imbibé d'acétate de plomb, qui noircit dès qu'il est en contact avec lui.

S'il se dégageait du chlore, on en serait averti, parce que le gaz décolorerait le papier de tournesol ou le papier amidonné coloré en bleu par l'iode.

Les corps qui peuvent donner lieu à un dégagement de chlore, lorsqu'ils sont en contact avec l'acide chlorhydrique, sont les suroxydes de manganèse, de plomb, de cobalt, etc.

Quelquefois il ne se produit pas d'effervescence, mais on sent une odeur spéciale. Si l'odeur est aliacée, on peut avoir affaire à un phosphure ou à un arséniure. Lorsque l'odeur est sulfureuse, on peut avoir affaire à un sulfite ou à un hyposulfite. En effet, quand sur un sulfite on verse de l'acide chlorhydrique, il n'y a pas d'effervescence, mais on sent l'odeur d'acide sulfureux; de même, si sur un hyposulfite on verse de l'acide chlorhydrique, il se fait un dépôt de soufre, on a un dégagement d'acide sulfureux. Ces observations faites, supposons qu'on ait un corps insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, on essayera de le dissoudre dans l'acide azotique.

3° *Action de l'acide azotique.* Quand on a un corps insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, on le traite par l'acide azotique. Le corps est attaqué ou non ; s'il est attaqué, il peut l'être sans dégagement de vapeurs nitreuses, comme quand l'acide azotique agit comme agent dissolvant et non comme agent oxydant. Par exemple, l'oxyde d'argent, qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, se dissout dans l'acide azotique ; mais ici l'ammoniaque ne reproduirait plus de précipité.

Lorsque l'acide azotique agit comme oxydant, il engendre des vapeurs rutilantes faciles à reconnaître. S'il se produit des vapeurs rutilantes, on peut avoir affaire à un sulfure ; s'il n'y a pas de résidu et s'il ne se fait pas de sulfate, on est en présence d'oxydes métalliques jouant le rôle de base. S'il y a un résidu, il pourra être un métal ou du soufre. Si le résidu était soluble dans l'acide chlorhydrique, on verrait immédiatement si c'est de l'antimoine ou de l'étain. L'antimoine serait dissous dans l'acide tartrique, tandis que l'étain ne le serait pas.

4° *Action de l'eau régale.* Si l'acide azotique est sans action sur le corps, on emploie alors l'eau régale, qui l'attaque ou non. Quand la matière est attaquée sans résidu, on peut avoir affaire à de l'or ou à du platine.

Si la matière n'est pas attaquée même par l'eau régale, on emploie un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Cette espèce d'eau régale agit sur le bore et le silicium. Si la matière résistait à tous ces dissolvants, on aurait affaire au carbone. Ce corps ne peut être attaqué que s'il est chauffé avec de l'azotate de potasse ou un oxydant énergique.

Ces préliminaires établis, pour reconnaître une base, un métal, on opère de la manière suivante : lorsqu'on a une liqueur contenant un sel en dissolution, on examine d'abord, à l'aide du papier de tournesol, si la liqueur est acide ou non. Si elle n'est pas acide, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour la rendre acide.

En ajoutant de l'acide azotique, on éviterait de précipiter les sels d'argent, de plomb, de mercure au minimum d'oxydation; mais on pourrait donner lieu à quelques erreurs par l'eau régale qui, dans certains cas, prendrait naissance.

Supposons que la liqueur soit acidulée par de l'acide chlorhydrique, on la traite par une dissolution d'hydrogène sulfuré, il se fait un précipité ou non ; s'il se fait un précipité, on filtre la liqueur et on le sépare ; s'il ne se fait pas de précipité, ou le précipité étant séparé, on ajoute de l'ammoniaque en excès dans la liqueur contenant l'acide sulfhydrique, ou bien on traite la

liqueur par du sulfhydrate d'ammoniaque en excès, pour voir quels sont les métaux qui, n'étant pas précipitables par l'hydrogène sulfuré, le sont par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on filtre la liqueur et on sépare le précipité.

A l'aide de ces deux réactifs, acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque, on partage les métaux en trois grandes divisions, savoir : 1° *métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré ;* 2° *métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque ;* 3° *métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate d'ammoniaque.*

DIVISION DES MÉTAUX

Pour séparer plus facilement les métaux les uns des autres, on les a rangés en six groupes, savoir

I

MÉTAUX PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS UNE LIQUEUR LÉGÈREMENT ACIDE

Ces métaux ont été classés en deux groupes, en commençant par les métaux les moins oxydables.

6e GROUPE.

Métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque ou dans les sulfures alcalins.

Platine.	Arsenic.
Or.	Antimoine.
Étain.	

5e GROUPE.

Métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque ou dans les sulfures alcalins.

Argent.	Cuivre.
Mercure.	Cadmium.
Plomb.	Bismuth.
Thallium.	

II

MÉTAUX NON PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ DANS UNE LIQUEUR ACIDE, MAIS PRÉCIPITABLES PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

Ces métaux peuvent être divisés en deux groupes, savoir : les métaux précipitables à l'état de sulfures, et les métaux précipitables à l'état d'oxydes.

4e GROUPE.

Métaux précipitables à l'état de sulfures.

Nickel.	Fer.
Cobalt.	

3e GROUPE.

Métaux précipitables à l'état d'oxydes.

Uranium.	Thallium.
Aluminium.	Glucinium.
Chrome.	Zinc.

Pour savoir si le métal est précipité à l'état de sulfure ou à l'état d'oxyde, on fait bouillir le précipité avec de l'eau, jusqu'à ce que le papier d'acétate de plomb ne noircisse plus. Si l'on verse alors un acide sur le précipité, on voit facilement si c'est un oxyde ou un sulfure. Si c'est un oxyde, il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré capable de noircir le papier de plomb ; dans le cas d'un sulfure, il s'en dégage.

III

MÉTAUX NON PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ OU PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE DANS UNE LIQUEUR ACIDE

Ces métaux ont été rangés en deux groupes.

2e GROUPE. *Métaux précipitables par les carbonates alcalins.*		1er GROUPE. *Métaux non précipitables par les carbonates alcalins.*	
Baryum.	Calcium.	Potassium.	Lithium.
Strontium.	Magnesium.	Sodium.	Rubidium.
		Ammonium.	Cœsium.

APPLICATIONS

ÉTANT DONNÉ UN MÉLANGE DES PRINCIPAUX SELS, EN RECONNAITRE LES BASES

Supposons le mélange en dissolution, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique pour séparer les métaux précipitables par cet acide, on filtre la liqueur. Sur le filtre resteront à l'état de chlorures insolubles les métaux suivants :

Argent ;

Mercure (à l'état de protochlorure) ;

Plomb (le précipité n'est pas tout à fait insoluble, il peut en rester dans la liqueur) ;

Thallium (s'il y en a).

On lave le précipité et on le traite par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de plomb et celui de thallium ; on filtre la liqueur pour séparer le plomb et le thallium.

1° *Distinction du plomb et du thallium.* On traite la liqueur qui contient le plomb et le thallium par l'acide sulfurique. S'il y a du plomb, il se précipite à l'état de sulfate insoluble. Le thallium reste en dissolution.

On pourrait reconnaître le plomb en chauffant le précipité au chalumeau avec du carbonate de soude, on aurait un globule de

plomb ; ou bien on constate les caractères du plomb par les réactifs ordinaires.

Le thallium traité par l'iodure de potassium donne un précipité jaune ; mais le thallium est très-rare.

2° *Distinction de l'argent et du mercure.* Pour voir s'il y a de l'argent dans le précipité primitif, après avoir enlevé le plomb et le thallium, on le traite par l'ammoniaque. S'il y a de l'argent, il se dissout, parce que le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque. On filtre la liqueur, on a ainsi une solution ammoniacale contenant l'argent. On neutralise cette liqueur par de l'acide azotique, et le chlorure d'argent se précipite de nouveau.

Pour reconnaître le protochlorure de mercure, on examine si, en ajoutant de l'ammoniaque, on a un précipité noir. On pourrait chauffer ce précipité au chalumeau, on aurait des globules de mercure ; on pourrait aussi dissoudre le chlorure de mercure dans de l'acide azotique, chauffer le mélange et y plonger une lame de zinc qui précipiterait le mercure.

Lorsqu'on a éliminé par l'acide chlorhydrique les métaux éliminables, on traite par l'hydrogène sulfuré la liqueur première rendue acide.

SÉPARATION DES MÉTAUX PRÉCIPITABLES PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE

On traite la liqueur par l'acide sulfhydrique, on précipite ainsi un certain nombre de métaux à l'état de sulfures. On filtre ensuite le mélange, puis on traite le précipité par l'acide chlorhydrique bouillant ; on dissout de cette manière certains métaux, tandis que d'autres se trouvent précipités.

Les sulfures solubles dans l'acide chlorhydrique bouillant sont : les *sulfures d'antimoine*, d'*étain*, de *bismuth*, de *cadmium* et de *plomb*.

Les sulfures insolubles dans l'acide chlorhydrique sont : les sulfures d'*arsenic*, de *cuivre*, de *mercure*, d'*or* et de *platine*. On filtre la liqueur, il reste sur le filtre les métaux non solubles dans l'acide chlorhydrique, comme l'arsenic, le cuivre, le mercure, l'or et le platine.

TRAITEMENT DES SULFURES INSOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

1° *Séparation de l'arsenic.* Le sulfure d'arsenic étant soluble dans l'ammoniaque, si l'on traite le précipité insoluble par l'ammoniaque, l'arsenic, s'il existe, se dissoudra. Il suffira de filtrer la liqueur pour le séparer. On reconnaît que la liqueur devenue

alcaline renferme de l'arsenic, en la neutralisant par l'acide chlorhydrique ; l'arsenic se précipite alors à l'état de sulfure jaune d'arsenic.

2° *Séparation de l'or.* Le mélange des métaux restants étant formé de cuivre, de mercure, d'or et de platine, on le traite par l'acide azotique, qui dissout le sulfure de platine à l'état de sulfate plutôt que d'azotate, par l'ébullition. Le sulfure de cuivre se dissout également dans l'acide azotique ; mais les sulfures de mercure et d'or ne se dissolvent pas dans l'acide azotique. Cependant l'expérience montre que dans ce mélange complexe le sulfure de mercure se dissout en partie, on n'a donc en réalité que de l'or à l'état insoluble. On filtre la liqueur et on traite le précipité, s'il s'en fait, par le protochlorure d'étain. S'il se produit un précipité pourpre, il y a de l'or.

3° *Séparation du platine.* On évapore la dissolution qui est acide, on y ajoute quelques parcelles de chlorhydrate d'ammoniaque, puis on traite le résidu par de l'eau alcoolisée. S'il y a du platine, il se fait un chlorure double de platine et d'ammonium insoluble. Les deux autres métaux restant en dissolution, il suffit de filtrer la liqueur et de calciner le précipité pour avoir le platine.

4° *Séparation du cuivre et du mercure.* La dissolution restante ne contenant plus que du cuivre et du mercure, s'il y en a, on y ajoute de l'ammoniaque ; s'il se fait un précipité blanchâtre, il y a du mercure. On filtre la liqueur et on constate sur le précipité les caractères du mercure.

Si la liqueur filtrée est bleue, c'est qu'il y a du cuivre. On en a une preuve plus directe en sursaturant la liqueur par de l'acide azotique pour faire disparaître la couleur bleue. Alors on ajoute un peu de prussiate jaune, qui donne un précipité rouge indiquant la présence du cuivre.

TRAITEMENT DES SULFURES SOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Etant donné un mélange des sulfures d'antimoine, d'étain, de bismuth, de cadmium et de plomb, on procède de la manière suivante pour les séparer : on commence par neutraliser la liqueur qui est acide par de l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque en excès ; on chauffe le mélange dans un ballon ; il se forme des sulfures de plomb, de bismuth, de cadmium, d'antimoine et d'étain. Mais les sulfures d'antimoine et d'étain étant solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, les

autres ne l'étant pas, il suffit de filtrer la liqueur pour les séparer.

1° *Séparation de l'antimoine et de l'étain.* On neutralise la liqueur contenant ces deux métaux par l'acide chlorhydrique, il se forme ainsi un précipité de sulfure d'antimoine et d'étain. Pour distinguer l'antimoine de l'étain, on redissout le précipité contenant ces deux métaux dans l'acide chlorhydrique en excès, puis on ajoute à la liqueur une lame de zinc qui précipite les deux métaux. Mais sous l'influence de l'hydrogène qui se dégage, s'il y a de l'antimoine, il se produit du gaz hydrogène antimonié, qui, enflammé, donne sur une capsule, comme l'arsenic, un dépôt métallique. On distingue facilement l'antimoine de l'arsenic par l'hypochlorite de soude. En effet, ce réactif ne dissout pas les taches d'antimoine, tandis qu'il dissout les taches d'arsenic.

Pour voir si dans la dissolution il y a de l'étain, on en traite une portion par la dissolution d'or, qui donne avec l'étain le précipité pourpre de Cassius.

2° *Séparation du plomb, du bismuth et du cadmium.* Lorsqu'on a séparé l'antimoine et l'étain, on peut avoir dans la liqueur du plomb, du bismuth et du cadmium.

On ajoute d'abord à la liqueur de l'ammoniaque en excès, on précipite ainsi le plomb et le bismuth. On filtre le mélange et on recueille le précipité. Pour savoir si la liqueur restante renferme du cadmium qui est soluble dans l'ammoniaque, on y ajoute de l'acide sulfhydrique ; s'il y a du cadmium, on obtient un précipité jaune de sulfure de cadmium.

3° *Séparation du plomb et du bismuth.* On dissout le précipité contenant ces deux métaux dans un peu d'acide azotique. S'il y a du bismuth, en versant de l'eau sur la liqueur, on produit un trouble; mais pour que le trouble ait lieu, il faut que l'eau ne soit pas trop acidulée.

A l'aide de l'acide sulfurique on détermine ensuite un précipité, s'il y a du plomb.

SÉPARATION DES MÉTAUX NON PRÉCIPITABLES PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE

Les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré étant séparés, on additionne la liqueur, qui ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, d'un peu d'ammoniaque, afin de la rendre neutre, puis on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Les métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque sont ceux du 4e et du 3e groupe.

Les métaux du 4e groupe, précipités à l'état de sulfures, sont : *nickel*, *cobalt*, *manganèse*, *fer* (sous ses deux états), *thallium* (s'il y en a). Les métaux du 3e groupe, précipités à l'état d'oxydes, sont : *uranium*, *chrome*, *aluminium*, *glucinium*.

Il pourrait se rencontrer encore quelques bases rares et des corps insolubles dans l'eau, précipitables par les acides, comme des phosphates, des borates, des fluorures.

Supposons, pour simplifier le problème, qu'il n'y ait que les métaux indiqués plus haut. Lorsque tout le précipité est formé, on filtre la liqueur, puis on redissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Mais tout le précipité ne se dissout pas, quoique la liqueur soit acide. Les deux sels qui ne se dissolvent pas à froid, lorsque la liqueur est très-étendue, sont les sulfures de nickel et de cobalt. Si l'on faisait bouillir la liqueur, ils se dissoudraient. On filtre la dissolution ; sur le filtre restent le nickel et le cobalt, s'il y en a, sous forme de matière noire. La liqueur contient les autres métaux, elle renferme aussi des traces de nickel et de cobalt dont il faut tenir compte.

On fait ensuite bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, parce que, comme on doit la traiter par la potasse, on pourrait donner naissance à du sulfhydrate de sulfure de potassium. La couleur du précipité donné par le sulfhydrate d'ammoniaque est un indice à consulter. En effet, avec l'oxyde de zinc on a un précipité blanc ; avec l'oxyde de chrome, le précipité est blanc bleuâtre ; avec l'alumine il est blanc, et avec l'urane il est jaune. Le nickel, le cobalt, le fer, le thallium donneraient des précipités noirs. Par suite, si le précipité n'est pas coloré, il est évident qu'il n'y a pas de nickel, de cobalt, de fer ou de thallium.

Action de la potasse. Le précipité étant lavé, on le traite à froid par de la potasse en excès qui dissout certaines bases, on filtre le mélange et on obtient un résidu et une liqueur alcaline.

Le résidu solide peut renfermer : *nickel*, *cobalt*, *manganèse*, *fer*, *uranium*.

La liqueur alcaline peut contenir : *chrome*, *thallium*, *zinc*, *aluminium*, *glucinium*.

Si la liqueur était chaude, il pourrait se précipiter de l'oxyde de chrome. Théoriquement, l'oxyde de chrome est soluble dans les alcalis ; cependant il en peut rester avec le fer par suite d'entraînement, si l'on ne mettait pas un excès de potasse. Un peu d'alumine pourrait également rester fixée au fer.

TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ POUVANT CONTENIR : NICKEL, COBALT, MANGANÈSE, FER, URANIUM

On lave le précipité pour enlever l'alcali, puis on le dissout dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, ensuite on fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide sulfhydrique, et on ajoute un peu d'acide azotique pour suroxyder le fer. On essaye sur une petite portion de la liqueur avec du prussiate jaune, pour voir si tout le fer est passé à l'état de sesquioxyde; il ne se fait plus de précipité bleu lorsque tout le fer est suroxydé.

On chauffe ensuite la matière dans un ballon avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et on ajoute un peu d'ammoniaque. Cette opération doit s'exécuter rapidement afin d'éviter le contact de l'air. On précipite de cette manière les oxydes non solubles dans l'ammoniaque, on filtre la liqueur. Le précipité insoluble peut renfermer du fer, de l'uranium et du chrome. Les sels de cobalt, de nickel, de manganèse étant solubles dans l'ammoniaque, restent dans la liqueur.

On neutralise alors celle-ci, d'abord par de l'acide chlorhydrique, puis par de l'acide acétique. On emploie l'acide acétique parce que les sulfures de nickel et de cobalt sont insolubles dans cet acide. Ensuite on fait passer dans la liqueur de l'acide sulfhydrique qui précipite le nickel et le cobalt en brun noir, s'il y en a. Il faut remarquer ici que le nickel et le cobalt ne peuvent pas exister en grande quantité dans la liqueur, parce que déjà ces métaux ont dû être précipités.

1° *Séparation du manganèse.* Pour voir si la liqueur contient du manganèse, on l'évapore dans une capsule de platine à une température élevée, on chauffe ensuite le résidu dans une cuiller de platine, avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse. La matière, dissoute dans l'eau, donne une coloration verte, s'il y a du manganèse.

2° *Séparation du nickel et du cobalt.* On dissout le précipité contenant ces deux métaux dans de l'acide chlorhydrique concentré; pour cela, on chauffe le mélange à une température suffisamment élevée. Pendant la dissolution, il se dégage de l'acide sulfhydrique; on filtre la liqueur; si celle-ci, colorée en bleu à une température élevée, devient incolore à froid, c'est qu'il y a du cobalt. Pour s'en assurer, on chauffe un peu du précipité avec du borax au chalumeau, il se fait une perle bleue. Pour voir s'il y a du nickel

ou un mélange de nickel et de cobalt, on neutralise la liqueur par un alcali, puis on redissout le précipité qui se forme, en ajoutant de l'acide acétique. On verse ensuite dessus du cyanure de potassium qui précipite le nickel et le cobalt, s'il y en a, sous forme de cyanure. Un excès de cyanure redissoudrait les deux sels, et si dans cette solution on versait de l'acide chlorhydrique, le précipité apparaîtrait de nouveau; on constate ensuite les caractères des sels de nickel.

Les sels de nickel sont verts, tandis que ceux de cobalt sont roses.

3° *Séparation de l'uranium, du fer et du chrome.* On chauffe le mélange avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse jusqu'à fusion du composé. Si la liqueur étendue donne un résidu, c'est qu'il y a du fer. S'il y a du chrome, il passe à l'état de chromate de potasse. Une portion de cette liqueur mise en contact avec un sel de plomb donne alors un précipité jaune de chromate de plomb.

Pour trouver l'urane, en supposant qu'on ait enlevé le manganèse, on traite le précipité par le carbonate d'ammoniaque, qui précipite tout l'urane. Si l'on traite alors le précipité par le bicarbonate d'ammoniaque, il se dissout, s'il y a de l'urane. On reconnaît l'urane, parce que, traitée par le prussiate jaune, la liqueur acidulée donne un précipité couleur de sang.

S'il y avait du fer, on le reconnaîtrait à la couleur de la liqueur, parce que le fer se trouverait à l'état de peroxyde.

4° *Séparation des sels à base de protoxyde et de sesquioxyde de fer.* Le prussiate rouge donne un précipité bleu avec un sel de protoxyde de fer, tandis qu'il n'agit pas sur un sel de sesquioxyde.

TRAITEMENT DE LA LIQUEUR POUVANT CONTENIR DU CHROME, DU THALLIUM, DU ZINC, DE L'ALUMINIUM ET DU GLUCINIUM

1° *Séparation du thallium.* La liqueur contenant les sels de chrome, de thallium, de zinc, d'aluminium, de glucinium étant alcaline, on regarde d'abord si elle est verte ou non. Si elle était verte, il faudrait la faire bouillir pour concentrer l'oxyde de chrome, qui, s'il existe, se déposerait. On filtre ensuite la liqueur et on la neutralise par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On verse dessus un peu d'acide sulfhydrique ; s'il y a du thallium, il se forme un précipité noir. Pour le séparer, on verse dans la liqueur un peu d'iodure de potassium qui le précipite à l'état insoluble, on filtre la liqueur et on a un précipité qu'on peut

examiner au spectroscope. S'il existe du thallium, on le remarque à la raie verte.

2° *Séparation du zinc.* Après avoir séparé le thallium, on verse dans la liqueur primitive un excès d'ammoniaque qui précipite l'alumine et la glucine. Mais pour séparer le zinc on traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le zinc à l'état de sulfure.

3° *Séparation de l'aluminium et du glucinium.* On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque, on chauffe un peu le mélange. L'alumine n'étant pas soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque, se précipite; on filtre la liqueur qui contient la glucine, s'il y en a. Pour reconnaître la glucine, on neutralise cette liqueur par l'acide chlorhydrique, on la fait bouillir et on y ajoute de l'ammoniaque qui précipite la glucine.

On constate ensuite les caractères de ces composés.

SÉPARATION DES MÉTAUX QUI NE PRÉCIPITENT NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ NI PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

Étant donné un mélange des sels de potasse, de soude, de lithine, de rubidium, de cæsium, de baryte, de strontiane, de chaux et de magnésie, reconnaître ces bases.

On commence par diviser la liqueur contenant ces sels en deux parties. Pour cela, on traite la dissolution par le carbonate d'ammoniaque et non le bicarbonate, qui présenterait l'inconvénient de laisser une partie de la baryte et de la chaux dans la liqueur. On évite l'erreur en ajoutant de l'ammoniaque, ce qui fait un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque dans la dissolution. On précipite ainsi la *baryte,* la *strontiane* et la *chaux.* On précipiterait également la *magnésie* en traitant la liqueur par le carbonate d'ammoniaque, si l'on n'avait soin d'ajouter en même temps un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, qui empêche la magnésie de devenir insoluble. On filtre la liqueur; sur le filtre il reste de la *baryte,* de la *strontiane* et de la *chaux,* et dans la liqueur on trouve la *magnésie,* la *potasse,* la *soude,* la *lithine,* le *rubidium* et le *cæsium.*

1° *Séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux.* On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, puis dans une portion de la liqueur on ajoute une dissolution de sulfate de chaux. Si la liqueur ne contient que du carbonate de chaux ou du sulfate de chaux, le sulfate de chaux ajouté ne produit aucune

réaction. Si, au contraire, il se fait un précipité, c'est qu'il y a de la baryte ou de la strontiane.

2° *Séparation de la baryte, de la strontiane.* Pour distinguer ces deux bases, on ajoute dans la liqueur première du sulfate de strontiane. S'il se fait un précipité, c'est qu'il y a de la baryte. Pour reconnaître s'il y a un mélange de baryte et de strontiane, on étend d'eau la liqueur et on la traite par l'acide sulfurique, on a un mélange de sulfate de baryte et de strontiane. On traite ensuite le mélange par du carbonate de potasse ou de soude qui produit un carbonate de baryte et de strontiane. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique qui transforme la baryte et la strontiane en chlorure. On verse ensuite de l'alcool sur ces chlorures. Le chlorure de strontium est soluble dans l'alcool absolu, tandis que le chlorure de baryum y est insoluble. On filtre la liqueur et on examine le précipité. Comme caractère distinctif, le chlorure de strontium communique à la flamme de l'alcool une coloration rouge.

3° *Séparation de la chaux.* Pour voir s'il y a de la chaux dans la liqueur primitive, on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu qui précipite la baryte et la strontiane. On filtre la liqueur, puis on la neutralise par l'ammoniaque, et on s'assure qu'elle ne précipite plus par l'acide sulfurique. On verse alors dans la liqueur de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux insoluble.

TRAITEMENT DU MÉLANGE POUVANT CONTENIR DE LA POTASSE, DE LA SOUDE, DE LA LITHINE, DU RUBIDIUM ET DU CÆSIUM

1° *Séparation de la magnésie.* Pour éliminer la magnésie, on pourrait ajouter à la liqueur un peu d'eau de baryte qui précipiterait la magnésie; mais on serait obligé d'introduire dans le mélange de la baryte qu'il faudrait ensuite enlever par l'acide sulfurique. Il serait nécessaire alors de calciner les sels pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On préfère employer le carbonate d'ammoniaque à la place de l'acide sulfurique. On traite donc le mélange par le carbonate d'ammoniaque qui précipite la magnésie, on filtre la liqueur; sur le filtre reste la magnésie.

On fait ensuite évaporer la liqueur jusqu'à siccité pour chasser les sels ammoniacaux. Comme on a introduit, par suite des réactions précédentes, dans la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, la dissolution est formée de chlorure de potassium, de sodium, de lithium, de rubidium et de cæsium.

2° *Séparation du lithium.* Le mélange restant ne précipitant ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par le carbonate de potasse, on le traite par de l'alcool mêlé d'éther, puis on le fait bouillir.

Les chlorures déliquescents étant solubles dans l'alcool, on filtre la liqueur; on sépare ainsi la lithine, qui est soluble dans l'alcool anhydre. Elle donne au spectroscope deux raies, l'une rouge et l'autre bleue.

3° *Séparation du potassium, du sodium, du rubidium et du cæsium.* On ajoute à la liqueur du chlorure de platine, puis on fait évaporer la liqueur et on verse sur le résidu de l'alcool porté à 50°. Le chlorure de sodium et de platine étant soluble dans l'alcool, on filtre la liqueur pour le séparer. Le résidu contenant les autres chlorures est concentré ensuite par la chaleur. On y ajoute de l'eau bouillante qui dissout le chlorure double de potassium et de platine, tandis qu'elle ne dissout que très-peu les chlorures doubles de cæsium et de rubidium. On filtre de nouveau la liqueur et on constate sur elle les caractères de la potasse et de la soude. A l'aide du spectroscope on distinguerait le rubidium du cæsium.

4° *Séparation de l'ammoniaque et des ammoniaques composées.* La dissolution primitive pouvant contenir de l'ammoniaque ou l'un de ses congénères, on devra constater leur présence dans la liqueur primitive. Pour cela, on en chauffe dans un tube fermé par un bout avec un peu de chaux, et on met à l'entrée du tube du papier rouge de tournesol ; s'il se dégage de l'ammoniaque, le papier bleuit.

Pour savoir si l'on a une ammoniaque composée, on fait arriver le gaz dans de l'acide chlorhydrique, et on traite par l'alcool le chlorhydrate d'ammoniaque formé.

L'éthylamine, la méthylamine et leurs sels sont solubles dans l'alcool, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque proprement dit ne l'est pas. Il est donc possible de distinguer l'ammoniaque des ammoniaques composées.

ÉTANT DONNÉ UN SEL, EN RECONNAITRE L'ACIDE OU LE GENRE.

Pour résoudre ce problème, il faut avoir devant les yeux le nom des principaux genres de sels que l'on peut rencontrer dans l'industrie.

TABLEAU DES PRINCIPAUX SELS.

Molybdates.	Sulfates.	Oxalates.
Tungstates.	Hyposulfites.	Sulfures.
Arsénites.	Silicates.	Cyanures.
Arséniates.	Carbonates.	Iodures.
Antimoniates.	Cyanates.	Bromures.
Chromates.	Sulfites.	Chlorures.
Manganates.	Fluorures.	Azotates.
Hypermanganates.	Borates.	Chlorates.
Iodates.	Phosphates.	Bromates.

NÉCESSITÉ DE SAVOIR RECONNAITRE LE GENRE DES SELS A CAUSE DE LEURS USAGES.

Les *molybdates*, et par suite l'acide molybdique, ont été essayés pour faire du bleu sur étoffe.

Les *tungstates*, et par suite l'acide tungstique, ont été employés pour rendre les tissus incombustibles.

Les *arsénites* et les *arséniates* servent dans la teinture, dans l'impression et dans la peinture.

Les *antimoniates* sont d'un fréquent usage en médecine.

Les *chromates* sont nécessaires à la teinture, à l'impression et à la peinture.

Les *manganates* et les *hypermanganates* sont des agents d'oxydation très-employés. Par exemple, lorsqu'on désinfecte une salle avec de l'hypochlorite de chaux, un inconvénient se présente : une portion de l'azote de la matière organique peut être transformée en chlorure d'azote, qui a une odeur vive, de sorte que dans le premier moment on rend l'infection plus forte. C'est à cause de cela qu'on a conseillé les hypermanganates comme désinfectants.

Les *iodates* n'ont pas d'usage, mais ils se rencontrent dans les iodures.

Les *sulfates,* comme le plâtre, les couperoses vertes et bleues, sont consommés en grande quantité.

Les *hyposulfites* jouent un grand rôle dans la photographie et comme antichlore.

Les *silicates* solubles ont été utilisés dans ces derniers temps pour enduire les pierres d'un ciment préservateur.

Les *carbonates,* comme la craie, la potasse, la soude, sont de première nécessité.

Les *cyanates* n'ont pas d'application, mais ils se trouvent mêlés aux cyanures.

Les *sulfites* sont des agents réducteurs dont on fait usage dans le mutisme des vins, dans les applications de la médecine, dans la fabrication du sucre, pour prévenir les altérations des liquides sucrés.

Les *fluorures* sont nécessaires aujourd'hui à la gravure sur verre.

Les *borates* entrent dans l'art de l'étameur et du soudeur.

Les *phosphates* font partie des engrais, et les *hypophosphites* sont devenus des médicaments pour la phthisie.

Les *oxalates* servent surtout dans l'impression.

Les *sulfures* sont les minerais les plus employés pour l'extraction des métaux, ce sont aussi des agents désoxydants.

Les *cyanures* font partie de la dorure et de l'argenture galvanique; ils entrent dans la fabrication du bleu de Prusse.

Les *iodures* et les *iodates* sont employés comme médicaments.

Les *bromures* servent à la photographie.

Les *chlorures,* comme le sel marin, le calomel doux, le sublimé corrosif, sont d'un usage journalier.

Les *azotates,* comme le salpêtre, l'azotate de soude, sont des agents d'oxydation employés dans la fabrication de la poudre, de l'acide azotique, etc.

Les *chlorates* sont des oxydants très-énergiques, surtout en usage dans la pyrotechnie.

Les *bromates* existent dans les bromures. Ces applications expliquent la présence de tous ces genres de sels dans l'industrie.

DISTINCTION D'UN SEL A ACIDE MINÉRAL ET A ACIDE ORGANIQUE.

Tous les acides organiques, excepté l'acide oxalique, chauffés dans un tube, se décomposent en donnant naissance à du charbon qui noircit le tube. L'acide oxalique ou un oxalate, par la chaleur, engendrerait de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sans résidu de charbon. Avant donc de faire l'analyse d'un sel pour reconnaître son genre, il faut en chauffer un peu dans un tube fermé par un bout. Si le tube noircit, le sel est à acide organique.

Opérations préliminaires. — Il faut d'abord dissoudre le

sel dans l'eau ; si le sel n'est pas soluble, on le transforme en sel soluble. Pour cela, on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, de manière à rendre la liqueur alcaline. On est certain que toute la base est éliminée quand, filtrant la liqueur, on n'obtient plus de précipité lorsqu'on y introduit du carbonate de potasse ou de soude. Dès qu'on a ajouté un excès de carbonate alcalin, on neutralise la liqueur en y versant goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à ce qu'elle rougisse un peu le papier de tournesol. Mais avant toute opération, si le sel est insoluble dans l'eau, on verse sur une portion de ce sel un peu d'acide chlorhydrique, pour voir s'il se fait une effervescence. Si l'effervescence a lieu, et si le gaz recueilli trouble l'eau de chaux, on a affaire à un carbonate ou à un cyanate. On en détermine les caractères.

1° *Action du chlorure de baryum.* Le premier réactif auquel on soumet le sel en dissolution est le chlorure de baryum. Certains sels font avec la baryte un précipité insoluble ; d'autres, au contraire, font un composé soluble. De là un moyen de division. Tous les sels, jusqu'aux *oxalates* (voir le tableau) inclusivement, précipitent par le chlorure de baryum. Les autres, y compris les *hyposulfites,* ne forment pas de sels insolubles avec lui. Mais pour que la réaction ait lieu exactement, il faut que le sel en dissolution soit neutre ou alcalin. Si le sel n'était pas neutre, on ajouterait un petit excès d'ammoniaque.

2° *Action de l'hydrogène sulfuré.* Lorsqu'un sel précipite par le chlorure de baryum, on soumet sa dissolution à l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque, après avoir acidulé la liqueur par de l'acide chlorhydrique. Il peut se former un précipité blanc, brun ou coloré. On filtre le mélange pour voir si c'est le précipité qui est coloré ou si c'est la liqueur. Si le précipité est incolore, on n'a pas affaire à un acide métallique. Comme les sulfures d'antimoine, d'étain, d'arsenic sont colorés, on est certain que l'on n'est pas en présence de l'un de ces sulfures. Pour voir si le précipité est du soufre, on en brûle un peu sur une lame de platine ; si c'est du soufre, tout disparaît par la chaleur, avec une odeur d'acide sulfureux. Si la liqueur était colorée en vert plus ou moins prononcé, on pourrait avoir affaire à un chromate. On cherche alors à reconnaître dans la dissolution les caractères des sels de chrome. On voit si, en ajoutant un peu d'acide sulfureux à la liqueur, la coloration verte est plus prononcée, et si, en introduisant un sel de plomb, on a un précipité jaune caractéristique.

Si la liqueur était incolore, on pourrait avoir un manganate ou

un hypermanganate. Pour s'en assurer, on traite la liqueur incolore par du sulfhydrate d'ammoniaque; s'il se fait un précipité et si la liqueur précipite par la potasse, on calcine le précipité avec du nitre. On régénère ainsi le manganate de potasse qui colore l'eau en vert; si c'était un hypermanganate, il la colorerait en rouge cramoisi, parce que les manganates sont colorés en vert et les hypermanganates en rouge cramoisi. Les acides colorent aussi les manganates en les faisant passer à l'état de bioxyde de manganèse et d'acide permanganique. Par exemple, quand on étend d'eau la liqueur contenant un manganate, de vert il passe au bleu, puis au rouge; l'acide carbonique de l'air suffit même pour cette transformation.

Si la liqueur était colorée en brun, on pourrait avoir affaire à un iodate ou à un periodate qui précipitent par le chlorure de baryum. On examine si une dissolution d'amidon est colorée en bleu par cette liqueur, après y avoir ajouté un peu d'acide sulfureux, ou bien on précipite l'iode en ajoutant à la liqueur un peu d'acide sulfureux, sans dépasser toutefois la limite, car un excès décolorerait la liqueur; il faudrait alors ajouter une trace de chlore ou de brome pour faire réapparaître la couleur; on filtre la dissolution et on constate les caractères de l'iode.

Sels qui ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré. — Etant donné un sel qui précipite par le chlorure de baryum, mais qui ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré, ce sel peut être un de ceux compris depuis les *sulfates* inclusivement jusqu'aux *oxalates* y compris. On lave le précipité produit par le chlorure de baryum, puis on essaye de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique. Cet acide ne le dissout pas, ou le dissout en partie ou en totalité; si le précipité dans l'acide chlorhydrique est incomplet, le sel est un sulfate ou un hyposulfite. On reconnaît que c'est un sulfate en transformant le précipité en sulfure à l'aide du charbon et de la chaleur; si le précipité se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique, on le reconnaît par l'ammoniaque, qui donne lieu à un dépôt de soufre, dont on constate la présence en le brûlant sur une lame de platine.

Les sels de ce genre sont les hyposulfites ou ceux de la série tétrathionique.

Le soufre se caractérise toujours par sa volatilité et sa solubilité dans le sulfure de carbone.

Si le précipité donné par le chlorure de baryum n'est attaqué par rien, c'est un silicate.

Si le sel précipitant par le chlorure de baryum, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout avec effervescence et donne lieu à

un dégagement d'acide carbonique qui précipite l'eau de chaux, le sel est un *carbonate* ou un *cyanate*. Il est facile de les distinguer, car un carbonate chauffé avec de la potasse ne donne pas un résidu dégageant de l'ammoniaque, tandis qu'un cyanate en donne.

On pourrait avoir affaire à des *carbonates* ou à des *bicarbonates;* mais les carbonates sont très-alcalins, de plus ils précipitent le bichlorure de mercure en jaune, tandis que les bicarbonates le précipitent en blanc.

Les carbonates précipitent les sels de magnésie et les bicarbonates ne les précipitent pas. Si le sel traité par l'acide chlorhydrique se dissout sans effervescence apparente, avec dégagement d'acide sulfureux, c'est un *sulfite* qui se distingue des hyposulfites, en ce que le précipité est complétement soluble dans les acides. Pour reconnaître l'acide sulfureux, on fait bouillir le corps avec de l'acide chlorhydrique dans un tube; l'acide sulfureux s'y dissout et la liqueur précipite l'eau de baryte; mais le précipité devient soluble dans l'acide chlorhydrique.

Si le sel traité par l'acide chlorhydrique donne une dissolution sans décomposition, le sel est un fluorure, un borate, un phosphate ou un oxalate.

Si c'est un phosphate, il précipite par le chlorure de baryum, et le précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, sans décomposition apparente. On constate ensuite les caractères des phosphates.

Lorsque le sel est un fluorure, il suffit de verser dessus un peu d'acide sulfurique et d'exposer aux vapeurs qui en résultent un verre de montre; il sera attaqué.

On peut hésiter entre un phosphate et un borate, lorsqu'on traite le sel par l'acide sulfurique, parce que les deux sels se dissolvent; mais il est facile de les distinguer. Un borate traité par l'acide sulfurique met en liberté l'acide borique, qui, avec l'alcool, donne lieu à de l'éther borique, lequel, enflammé, produit une couleur verte. En outre, l'acide borique colore le papier de curcuma en brun comme les alcalis.

Quand, traité par l'alcool, le sel ne produit pas de flamme verte, c'est un phosphate ou un oxalate. Mais les phosphates, comme les oxalates en dissolution, précipitent les sels de chaux, et le précipité donné par les phosphates est soluble dans l'acide acétique, tandis que celui donné par les oxalates ne l'est pas; de plus, les phosphates traités par la chaleur donnent naissance à un acide volatil; au contraire, la chaleur détruit l'acide oxalique. En résumé, on décompose le sel par l'acide sulfurique, on évapore

la dissolution acide, et on examine si l'acide rougit le tournesol; dans ce cas, on a lieu de croire à un phosphate.

Pour savoir auquel des trois genres de phosphates on a affaire, parce que dans la dorure, par exemple, on a employé quelquefois les pyrophosphates, on remarque que les phosphates tribasiques précipitent les sels d'argent en jaune, les pyrophosphates et les métaphosphates les précipitent en blanc, et le précipité donné par ces derniers est soluble dans un excès du précipitant. Si le sel est un oxalate, chauffé dans un tube fermé par un bout, avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'acide carbonique qui louchit l'eau de chaux.

1° *Action de l'azotate d'argent.* Si le sel soluble dans l'eau n'est pas précipitable par le chlorure de baryum, on le traite par l'azotate d'argent. Les sels précipitables par ce réactif sont les *sulfures,* les *cyanures,* les *iodures,* les *bromures,* les *chlorures.* Les *hypophosphites* et les *séléniures* précipitent également par l'azotate d'argent, ainsi que les bromates; mais le précipité fourni par ces derniers est soluble dans l'eau bouillante.

Etant donnée une dissolution précipitable par l'azotate d'argent, on fait bouillir le précipité avec de l'eau; s'il se dissout, le précipité est un *faux précipité,* c'est un bromate.

Si le précipité ne se dissout pas dans l'eau bouillante, c'est un *sulfure,* un *cyanure,* un *iodure,* un *bromure* ou un *chlorure.* Pour les distinguer, on examine si, par la chaleur, le précipité se fonce : s'il devient noir, une réduction a lieu; le résidu traité par de l'acide chlorhydrique et du zinc ne donnant pas lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré, on n'a pas affaire à un sulfure; mais s'il se dégageait de l'hydrogène sulfuré, on aurait affaire à un sulfure, le papier d'acétate de plomb noircirait au contact du gaz.

Il est facile de reconnaître les sulfures à l'aide du *nitro-prussiate de potasse.* En effet, quand on verse de l'acide nitrique sur du prussiate jaune, on a une liqueur qui, mise en contact avec un sulfure, devient violette; cette coloration distingue un sulfure de l'hydrogène sulfuré libre, car le nitro-prussiate ne produit aucun effet sur le gaz hydrogène sulfuré.

Si le précipité donné par l'azotate d'argent est blanc ou jaune peu foncé, c'est un *chlorure,* un *bromure,* un *iodure* ou un *cyanure.*

2° *Action de l'ammoniaque.* On traite le précipité par l'ammoniaque; il peut se dissoudre complétement ou incomplétement. Si la solution est incomplète, c'est un *cyanure* ou un *iodure.* Avec les sels d'argent, les iodures donnent un précipité jaune peu soluble dans l'ammoniaque. Pour reconnaître l'iode, on chauffe le précipité avec une trace d'acide azotique. Si c'est un iodure, il se pro-

duit des vapeurs violettes d'iode qui colorent en bleu le papier amidonné ; si c'était un cyanure, le précipité se dissoudrait dans l'acide azotique et ne donnerait pas de vapeurs violettes. En outre, un cyanure chauffé avec un peu de zinc et d'acide sulfurique ou chlorhydrique engendre de l'acide cyanhydrique qui, recueilli dans l'eau, donne, avec un mélange de protosulfate et de persulfate de fer et un peu de potasse, du bleu de Prusse, si l'on a soin d'ajouter de l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de fer.

Lorsqu'on a filtré la liqueur, pour enlever l'iode et le cyanogène on y fait arriver un peu de chlore qui met le brome en liberté ; en agitant ce brome avec du sulfure de carbone, on aurait une coloration rouge plus intense.

Pour s'assurer de la présence du chlore, on chauffe dans une petite cornue la matière avec un peu de bichromate de potasse, en y ajoutant de l'acide sulfurique en excès ; le gaz recueilli doit décolorer la teinture de tournesol.

Pour savoir si la liqueur renferme d'autres sels comme des *azotates,* des *chlorates,* des *bromates,* on l'évapore à siccité, puis on chauffe le résidu dans une capsule de platine avec du charbon. Si le résidu jeté dans l'eau rend la liqueur alcaline, elle renferme un corps qui s'est détruit par la combustion ; la matière est un azotate, on en constate les caractères.

S'il y avait des chlorates et des bromates, calcinés ils resteraient à l'état de chlorure et de bromure ; on examine alors s'il y a du brome, puis s'il y a du chlore.

L'exactitude d'une analyse dépend des lavages, de la pureté des réactifs et d'une foule de précautions que l'expérience apprend à connaître. Chaque précipité, en effet, doit toujours être lavé à l'eau distillée plusieurs fois, jusqu'à ce que l'eau évaporée ne laisse plus de trace d'aucun sel. En outre, chaque réactif doit être essayé *à blanc* avant d'expérimenter, afin d'éviter toute cause d'erreur.

Lorsqu'il s'agit de faire une analyse de précision, il faut préparer ses réactifs soi-même.

NOTICE

SUR LES CHIMISTES LES PLUS ÉMINENTS AUXQUELS LA SCIENCE DOIT SES PROGRÈS, DONT LES COURS, LES OUVRAGES OU LES MÉMOIRES ONT ÉTÉ CONSULTÉS POUR LA RÉDACTION DE CET OUVRAGE.

Balard. — Né en 1802, à Montpellier, membre de l'Académie des sciences, professeur à la Sorbonne, au collége de France. On lui doit la découverte du brome, le procédé à l'aide duquel on peut extraire des marais salants le sulfate de soude, le chlorure de potassium, le chlorure de magnésium, etc. Ses mémoires sur les chlorures, les bromures, les iodures contenus dans les eaux de la mer, sont très-remarquables au point de vue théorique comme au point de vue industriel. Les leçons qu'il fait avec tant de talent à la Sorbonne et au collége de France nous ont été d'un grand secours.

Berzélius. — Chimiste suédois, né en 1784, mort en 1848. Outre les mémoires nombreux qu'il a publiés sur presque toutes les branches de la chimie, on a de lui un *Traité de chimie*, un traité sur l'*emploi du chalumeau*. C'est un des plus grands chimistes de notre siècle.

Berthollet. — Chimiste français, né près d'Anneci (Savoie) en 1748, mort en 1832. On a de lui beaucoup de mémoires et de rapports; il appliqua le premier le chlore au blanchiment; il est auteur d'une *Chimie appliquée à la teinture*, etc.

Boussingault. — Né à Paris en 1802, membre de l'Académie des sciences, professeur au Conservatoire des arts et métiers; il a fait de nombreux et très-remarquables mémoires sur l'agriculture; en outre, on a de lui un *Traité d'économie rurale*. Le cours d'analyse des matières agricoles qu'il a créé et qu'il professe avec un talent hors ligne au Conservatoire, nous a été d'un très-grand secours.

Bussy. — Né à Marseille en 1794, membre libre de l'Académie des sciences, directeur de l'Ecole de pharmacie, etc. Outre ses mémoires, il a fait connaître le moyen de liquéfier l'acide sulfureux, le chlore et plusieurs autres gaz, etc. On a de lui, en collaboration avec d'autres savants, plusieurs ouvrages : *Traité des moyens de reconnaître les falsifications*, etc.

Berthelot. — Né à Paris en 1827, professeur au collége de France, membre de l'Académie de médecine, etc. On lui doit un *Traité de chimie organique fondé sur la synthèse*, et des mémoires très-savants sur toutes les branches de la chimie organique. Il a découvert l'acétylène. C'est un jeune chimiste des plus éminents de notre époque.

Bergman. — Né en Suède en 1735, mort en 1784, membre associé de l'Académie des sciences. Il a découvert l'hydrogène sulfuré dans les eaux minérales. On lui doit la connaissance de l'acide oxalique, etc. Il est auteur d'une foule de mémoires sur les gaz, etc., et d'un traité intitulé *Description physique de la terre.*

Cavendish. — Né en 1731, mort en 1810, physicien et chimiste anglais. On lui doit la découverte de l'hydrogène et de nombreux travaux sur l'acide nitrique, la composition de l'eau, etc. Ses mémoires sont dans les *Transactions philosophiques de Londres.*

Cahours. — Né en 1813, professeur à l'Ecole centrale, à l'Ecole polytechnique, auteur d'un *Traité de chimie* et de mémoires de premier ordre sur diverses parties de la chimie organique, etc.

Chevreul. — Né en 1786 à Angers, membre de l'Institut, professeur administrateur au Jardin des plantes, aux Gobelins, etc. On a de lui un *Traité de chimie appliquée à la teinture*, un *Traité du contraste des couleurs,* etc. En outre, il est auteur de mémoires qui font époque, sur les corps gras et sur presque toutes les branches de la chimie. M. Chevreul est l'un des plus illustres chimistes du dix-neuvième siècle. Ses travaux même très-anciens se sont toujours fait remarquer par une exactitude si grande qu'aucune découverte récente n'a pu les modifier. C'est peut-être le savant qui a écrit le plus sur ces sciences. Ses leçons de teinture faites aux Gobelins nous ont été très-utiles.

Chancel. — Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, auteur d'un *Traité d'analyse chimique*, en collaboration avec Gerhardt; mémoires remarquables.

Dalton. — Physicien et chimiste anglais, né en 1766, mort en 1844. Il a perfectionné la théorie des atomes et des équivalents. On a de lui un *Traité de philosophie chimique* et des mémoires très-estimés.

Davy (sir Humphry). — Chimiste anglais, né en 1778, mort en 1829. Il a découvert le protoxyde d'azote, la lampe des mineurs. On a de lui un *Traité de philosophie chimique* et des *Eléments de chimie agricole.* En outre, il est auteur de travaux très-considérables sur le chlore, le potassium, le magnésium, etc.

Debray. — Professeur à l'Ecole normale supérieure, etc. *Traité de chimie*, mémoires très-intéressants et très-sérieux.

Dumas. — Né à Alais en 1800, membre de l'Académie des sciences, de l'Académie de médecine, ancien professeur à la Faculté des sciences de Paris, ancien inspecteur général de l'Université, sénateur, président de la commission des monnaies, etc. On a de lui un *Traité de chimie appliquée aux arts et à la médecine,* une *Philosophie chimique*, de nombreux et très-remarquables mémoires sur la chimie minérale et organique. C'est lui qui, par ses méthodes et ses découvertes, a fait naître la chimie organique. Ses travaux font école.

Fourcroy. — Né en 1755, mort en 1809. On a de lui : *Philosophie*

chimique, Système des connaissances chimiques, Tableau de chimie. mémoires estimés.

Faraday. — Physicien anglais, né en 1794. On a de lui : *Recherches expérimentales sur l'électricité, Manipulations chimiques*, mémoires nombreux et très-remarquables.

Frémy. — Né en 1814, membre de l'Académie des sciences, professeur au Muséum, à l'Ecole polytechnique. *Traité de chimie générale,* en collaboration avec M. Pelouze ; mémoires très-estimés.

Gaultier de Claubry. — Né en 1792, professeur à l'Ecole de pharmacie. *Traité de chimie,* mémoires nombreux.

Gay-Lussac. — Né en 1792, mort en 1850, membre de l'Académie des sciences. On a de lui de nombreuses découvertes scientifiques qui se distinguent par leur caractère pratique. Sous le titre de *Recherches physico-chimiques* on a recueilli ses travaux faits en commun avec Thénard. Gay-Lussac a découvert le cyanogène, inventé l'alcoomètre, le chloromètre, l'alcalimètre, etc. C'est un des plus illustres chimistes du dix-neuvième siècle.

Graham. — Chimiste anglais, auteur du procédé de séparation des matières cristallisables et incristallisables par la dialyse, mémoires remarquables.

Girardin. — Né en 1803, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lille, etc. On a de lui : *Leçons de chimie, Eléments de minéralogie*, etc.

Gerhardt. — Né à Strasbourg en 1816, mort en 1856, chimiste d'un très-grand mérite. Il a fait un *Traité de chimie organique,* une *Chimie appliquée à la physiologie,* etc. En chimie organique, ses mémoires sur les séries, sur les types, sur les acides anhydres, etc., font époque.

Guyton de Morveau. — Né à Dijon en 1737, mort en 1816. On a de lui : *Traité de chimie*, mémoires, etc. ; il a découvert le pouvoir désinfectant du chlore.

Glauber. — Chimiste allemand, né en 1604, mort en 1668. On lui doit le sel de Glauber. Ses mémoires sont en allemand.

Kuhlmann. — Chimiste manufacturier, né en 1803 à Colmar ; mémoires sur l'acide sulfurique, sur l'application des silicates, etc.

Lavoisier. — Né en 1743, mort en 1794, membre de l'Académie des sciences, auteur de travaux mémorables sur l'air, la composition de l'eau, etc. On a de lui un *Traité de chimie* et des mémoires très-recherchés. M. Dumas a publié récemment, avec le concours du gouvernement, ses œuvres. Lavoisier fait école par ses grandes recherches et par l'impulsion qu'il a donnée à la chimie.

Laurent. — Chimiste français, né en 1807, mort en 1853. On a de lui d'immortels travaux sur la chimie organique. Ce savant peut être placé à côté de Gerhardt pour ses recherches théoriques en chimie

organique ; il est auteur d'un *Traité d'analyse au chalumeau.* On a publié le résumé de ses idées en chimie sous le nom de *Méthode de chimie.*

Leblanc. — Chimiste répétiteur à l'Ecole polytechnique, etc. Mémoires très-estimés.

Leblanc. — Né en 1753, mort en 1806. On a de lui *Cristallotechnie.* Il est l'auteur du procédé de la soude artificielle.

Liebig. — Chimiste allemand, né en 1803. On le regarde comme un des fondateurs de la chimie organique ; il a fait un *Traité de chimie organique,* traduit par Gerhardt, et beaucoup de mémoires d'une haute importance sur l'agriculture.

Malaguti. — Chimiste italien naturalisé Français, recteur de l'Académie de Rennes. On a de lui : *Leçons élémentaires de chimie,* et des mémoires très-intéressants.

Mitscherlich. — Né en 1794, mort en 1855, chimiste allemand. *Eléments de chimie,* mémoires très-remarquables.

Monge. — Né en 1746, mort en 1818, géomètre et savant distingué. On a de lui, outre ses ouvrages de mathématiques, qui sont immortels, un Dictionnaire de physique et des mémoires relatifs à l'industrie.

Pasteur. — Né en 1822, membre de l'Académie des sciences, directeur de l'Ecole normale supérieure, etc. On a de lui un traité intitulé *Etude sur les vins,* et des travaux très-considérables sur les fermentations, etc. Par ses recherches sur les ferments, M. Pasteur a donné une impulsion nouvelle à la science.

Payen. — Né en 1795, membre de l'Académie des sciences, professeur au Conservatoire des arts et métiers, etc. On a de lui un *Traité de chimie industrielle, Traité des substances alimentaires,* mémoires remarquables sur la fécule, etc.

Péligot. — Né en 1812, membre de l'Académie des sciences, professeur au Conservatoire, etc. On a de lui : *Traité élémentaire de manipulations,* mémoires très-estimés. Ses leçons au Conservatoire nous ont été très-utiles. C'est un chimiste éminent.

Pelouze. — Né en 1797, mort en 1867, membre de l'Académie des sciences, etc. *Traité de chimie générale* avec M. Frémy, mémoires très-nombreux et très-remarquables. C'est un des chimistes les plus illustres de notre époque.

Persoz. — Né en Suisse en 1805, professeur au Conservatoire des arts et métiers. *Traité de l'impression,* mémoires nombreux et remarquables. Ses leçons de teintures nous ont été très-utiles.

Pierre. — Professeur à la Faculté des sciences de Caen, mémoires et ouvrages sur la chimie appliquée à l'agriculture. Ce chimiste s'est beaucoup occupé des engrais empruntés à la mer.

Priestley. — Chimiste anglais, né en 1733, mort en 1804. Il est auteur de découvertes et de travaux très-considérables.

Regnault. — Né en 1810, membre de l'Académie des sciences, professeur au collége de France, etc. On lui doit des travaux qui font époque sur l'hygrométrie, la chaleur, les machines à vapeur; il est auteur d'un *Traité de chimie*, etc. Ce savant est un des chimistes physiciens les plus remarquables de notre époque.

Thénard. — Né en 1777, mort en 1857, membre de l'Académie des sciences, etc. On a de lui des travaux très-considérables sur l'acide acétique, le protoxyde de fer, le sulfure d'arsenic, les éthers, le potassium, etc.; il est auteur d'un *Traité de chimie générale*. Ce savant est regardé avec raison comme l'un des fondateurs de la chimie en France; ses mémoires font époque.

Sainte-Claire Deville (Henri-Etienne). — Né à Saint-Thomas (Antilles) le 11 mars 1818, membre de l'Académie des sciences, professeur de chimie à l'Ecole normale supérieure et à la Sorbonne. On a de lui beaucoup de mémoires très-importants. En 1849, il fit connaître l'acide nitrique anhydre; vers 1853, il a publié ses recherches sur l'aluminium. Depuis, il n'a cessé d'exécuter des travaux sur le silicium, sur l'effet des hautes températures, etc. C'est un chimiste éminent.

Wurtz. — Né en 1817, doyen de la Faculté de médecine, membre de l'Académie des sciences et de l'Académie de médecine, etc. On a de lui des travaux très-considérables sur les ammoniaques composées, les radicaux, etc. La chimie organique a reçu une impulsion très-remarquable par ses recherches. Il est auteur d'un *Traité de chimie médicale*, etc.

RECUEIL

DE PROBLÈMES DE CHIMIE

AVEC SOLUTION

DONNÉS EN SUJETS DE COMPOSITION DANS LES CONCOURS

I. — *Par la calcination, combien peut-on obtenir d'oxygène à* 0° *et à la pression* 0,76 *avec* 20 *grammes de bioxyde de manganèse pur; l'équivalent du manganèse étant* 27,50 *et celui de l'oxygène* 8?

D'après la formule $3MnO^2 = Mn^2O^3 + O^2$, il vient, en remplaçant les lettres par leurs équivalents, $3(27,5+16)=130,50$, ce qui veut dire que $130^{gr},50$ de bioxyde de manganèse donnent, par la chaleur, 16 grammes d'oxygène; donc 1 gramme donne $\frac{16}{130,5}$, et 20 grammes fourniront $\frac{16 \times 20}{130,5} = 2^{gr},45$. En divisant ce poids par le poids d'un litre d'oxygène, on convertit le poids de l'oxygène en volume à la température 0° et à la pression 0,76.

$$\text{Ainsi, } \frac{2,45}{1,43} = 1^{lit},71.$$

II. — *Combien faut-il calciner de bioxyde de manganèse pour avoir* 100 *grammes d'oxygène?*

Puisque 16 grammes d'oxygène sont donnés par $130^{gr},50$ de bioxyde de manganèse, 1 gramme sera donné par $\frac{130,50}{16}$ et 100 grammes par $\frac{130,50 \times 100}{16} = 815^{gr},62$.

III. — *Combien faut-il de bioxyde de manganèse pour avoir un mètre cube d'oxygène à* 0° *et à la pression* 0,76 ?

Un litre d'oxygène à 0° et à 0,76 pesant $1,293 \times 1,1056 = 1,430$, par suite, un mètre cube d'oxygène pèse $1^k,430$. Mais on a vu que pour avoir 16 grammes d'oxygène il faut $130^{gr},5$ de bioxyde de manganèse; donc, pour avoir 1 gramme d'oxygène, il en faut $\frac{130,5}{16}$, et pour avoir 1430 grammes, il en faut $\frac{130,5 \times 1430}{16} = 11^k,663$.

Si l'on avait traité le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique, on aurait obtenu la moitié de l'oxygène contenu dans le

bioxyde. En effet, $MnO^2=27,50+16=43,50$. Sachant que 43,50 de bioxyde de manganèse donnent 8 d'oxygène, il sera facile de résoudre le reste du problème.

IV. — *Combien* 100 *grammes de chlorate de potasse donnent-ils d'oxygène?*

D'après la formule $KO,ClO^5=47,14+75,5=122,64$, on dit : si $122^{gr},64$ de chlorate de potasse donnent 48 grammes d'oxygène, que donneront 100 grammes ?

On trouve pour résultat $\frac{48\times100}{122,64}=39^{gr},1$.

V. — *Combien faut-il de chlorate de potasse pour avoir* 100 *litres d'oxygène, la pression étant* 0,740 *et la température* 20°? *La tension maximum de la vapeur d'eau à* 20° *est* $17^m,40$; *le coefficient de dilatation du gaz,* 0,00367.

On cherche d'abord le poids de 100 litres d'oxygène. D'après la formule donnée en physique, le poids d'un litre d'air dans les mêmes conditions de température et de pression est :

$$\frac{1,293(740-17,40)}{(1+0,00367\times20)760}.$$

Par suite, le poids d'un litre d'oxygène sera :

$$\frac{1,293(740-17,40)1,1056}{(1+0,00367\times20)760}=1,266\,;$$

Donc 100 litres d'oxygène pèseront 100 fois plus ou 126,6.

Il reste donc à chercher quel est le poids de chlorate de potasse qui peut donner $126^{gr},6$ d'oxygène.

D'après la formule $KO,ClO^5=KCl+O^6$, on sait que 48 grammes d'oxygène sont donnés par $122^{gr},64$ de chlorate de potasse; donc 1 gramme sera donné par $\frac{122,64}{48}$, et $126^{gr},6$ seront donnés par $\frac{122,64\times126,6}{48}=323,9$.

VI. — *Combien obtiendrait-on d'oxygène en traitant un kilogramme de chaux par du chlore, l'oxygène étant mesuré à la température* 0° *et à la pression* 0,76?

D'après la formule $CaO+Cl=CaCl+O$, on sait que 28 de chaux

donnent 8 d'oxygène ou $5^{lit},6$; donc 1000 grammes donneront

$$\frac{1000\times5,6}{28}=200 \text{ litres.}$$

VII. — *Combien peut-on avoir d'hydrogène avec un kilogramme de zinc?*

D'après la formule $Zn+SO^3,HO=SO^4,Zn+H$, sachant que $SO^4=48$, $H=1$ et $Zn=33$, et que le total est 82, on fait le raisonnement suivant : si 33 de zinc fournissent 1 d'hydrogène, 1000 de zinc donneront $\frac{1000}{33}=30$ en nombre entier. Pour savoir ce que 30 grammes d'hydrogène représentent de litres, le poids d'un litre d'hydrogène étant $0^{gr},0896$, on établit le rapport suivant : $\frac{1}{0,0896}=\frac{x}{30}$, d'où $x=334$ litres pris à la température 0° et à la pression 0,76. Dans la pratique, pour avoir 1 mètre cube d'hydrogène, on emploie 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, étendu de 25 0/0 d'eau.

VIII. — *Dire le volume de gaz mesuré à* 0° *et à la pression* 0,76 *que peuvent donner* 100 *grammes de poudre en s'enflammant.*

On sait que la formule théorique de la poudre est

$$KO,AzO^5+S+3C=KS+3CO^2+Az,$$

Ce qui veut dire que pour 1 équivalent d'azote il se produit 3 équivalents d'acide carbonique, ou que le volume de l'acide carbonique dégagé est triple de celui de l'azote. Il suffira donc de chercher le volume d'azote dégagé par 100 grammes de poudre. On peut dire : si $127^{gr},14$ de poudre donnent 14 grammes d'azote, 1 gr. donnera $\frac{14}{127,14}$ et 100 grammes donneront $\frac{14\times100}{127,14}=11,8$.

Pour passer au volume, il suffira de diviser 11 par le poids d'un litre d'azote 1,245 ; dans les circonstances de l'expérience on trouve ainsi 8,8.

Le volume total du gaz dégagé sera donc égal à $4\times8,8=35,2$ litres.

TABLE PAR ORDRE DE MATIÈRES

L'ÉTUDE DE CHAQUE CORPS COMPREND SON HISTOIRE, SES MODES DE PRÉPARATION, SES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES, SA COMPOSITION ET SES APPLICATIONS.

LIVRE PREMIER

PRINCIPES DE LA CHIMIE

Pages

Nomenclature chimique..... 5
Acides. — Oxacides. — Hydracides... 7
Oxydes..... 9
Sels..... 10
Combinaisons binaires ne contenant pas d'oxygène..... 12 à 14
Théorie des équivalents chimiques..... 16
Lois des combinaisons. — Loi de Wentzel. — Loi de Gay-Lussac sur les gaz. — Loi des proportions multiples. — Loi de Berzélius..... 16 à 19

LIVRE II

CHIMIE INORGANIQUE

MÉTALLOIDES.

Familles naturelles suivant lesquelles les métalloïdes ont été rangés..... 21
Hydrogène..... 12 à 31
Oxygène. — Ozone..... 33 à 44
Combustion. — Chalumeau brûleur de Bunsen. — Chalumeau de Schlœsing, gazomètre..... 44 à 47
Azote..... 47 à 52
Air. — Historique. — Expérience de Lavoisier, de Scheele. — Composition de l'air. — Analyse de l'air en volume. — Eudiomètres. — Analyse de l'air en poids. — Propriétés. — Usages..... 52 à 65

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Eau. — Historique. — Analyse de l'eau. — Composition de l'eau en poids. — Perfectionnement du procédé de Berzélius et Dulong par M. Dumas. — Détermination des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène. — Formule atomique de l'eau. — Propriétés de l'eau.... 65 à 75
Dialyse..... 75 à 81
Classification des eaux..... 81 à 85
Eau oxygénée. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages. 85 à 88
Soufre. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 88 à 96

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

Acide sulfureux. — Origine. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 96 à 103
Acide sulfurique. — Historique. — Etats de l'acide sulfurique..... 103
Acide sulfurique anhydre. — Préparation. — Propriétés..... 104
Acide sulfurique de Nordhausen. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 105
Acide sulfurique ordinaire. — Historique. Préparation. — Propriétés. Composition. — Usages..... 106 à 117

SÉRIE THIONIQUE.

Historique. — Acide hyposulfureux. — Acide hyposulfurique. — Acide hyposulfurique monosulfuré. — Acide hyposulfurique bisulfuré. — Usages. 117, 118

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sulfhydrique. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 119 à 126
Bisulfure d'hydrogène. — Préparation. — Bisulfure de calcium. — Propriétés. — Usages..... 126
Sélénium. — *Tellure.* — Historique.. 127
Acide sélénhydrique. — Préparation. — — Propriétés. — Usages..... 127

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

Protoxyde d'azote. — Historique. — Préparation. — Propriétés — Composition. — Usages..... 129 à 131
Bioxyde d'azote. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 131 à 133
Acide azoteux..... 133
Acide hypoazotique..... 133, 135
Acide azotique..... 136 à 143

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGENE.

Ammoniaque. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Appareil de M. Carré. — Théorie de l'ammonium. — Usages..... 143 à 153
Phosphore. — Historique — Préparation. — Propriétés. — Phosphore amorphe. — Usages..... 154 à 162

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Acide phosphorique anhydre. — Préparation. — Propriétés. — Usages. 162 à 164
Acide phosphorique hydraté. — Historique. — Préparation. — Propriétés. Composition. — Usages..... 164 à 168
Acide phosphoreux. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 168, 169
Acide hypophosphoreux. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 169
Acide phosphatique..... 169

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGENE.

Hydrogène phosphoré gazeux. — Historique. — Préparation. — Phosphure de calcium. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 170 à 174
Hydrogène phosphoré liquide. — Historique. — Préparation. — Propriétés. Usages..... 174
Hydrogène phosphoré solide. — Historique. — Préparation..... 174

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE AVEC LE PHOSPHORE.

Protochlorure de phosphore. — Préparation. — Propriétés..... 175
Perchlorure de phosphore..... 175
Arsenic. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 176 à 177

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

Acide arsenieux. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 178, 179
Acide arsénique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 180 à 182
Hydrogène arsenié. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 182, 183
Recherches de l'arsenic dans le cas d'empoisonnement. — Appareil de Marsh. — Causes d'erreur.... 184, 185

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC SOUFRE.

Réalgar ou bisulfure d'arsenic. — Historique. — Préparation. — Usages. 186
Orpiment ou trisulfure d'arsenic. — Historique. — Preparation. — Usages..... 186
Acide sulfo-arsénique..... 187
Carbone. — Historique..... 187
Diamant. — Historique. — Propriétés. — Usages..... 188 à 191
Graphite ou plombagine. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 191 à 193
Anthracite. — Historique..... 193
Lignites..... 193
Houilles. — Historique..... 194, 195
Tourbe. — Historique. — Préparation. 195
Analyse d'un charbon..... 196
Coke. — Préparation. — Usages. 196, 197
Charbon de cornue..... 197
Charbon de bois. — Historique. — Préparation.—Propriétés.—Usages 198 à 201
Noir de fumée. — Préparation. — Usages 201, 202
Charbon animal ou noir d'os. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 202, 203
Variétés de carbone..... 203, 204

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGENE.

Oxyde de carbone. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 204 à 208
Acide carbonique. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 208 à 217

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

Sulfure de carbone. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 218 à 222

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Hydrogène protocarboné. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 222 à 225
Acétylène. — Historique. — Préparation. — Usages..... 225
Hydrogène bicarboné. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 226 à 230
Gaz de l'éclairage. — But. — Substances propres. — Historique. — Préparation. — Gazomètre. — Produits de la distillation. — Rendement des goudrons. — Usages..... 231 à 237
Flamme. — Corps lumineux. — Forme de la flamme. — Toiles metalliques. — Lampe de sûreté. — Coloration des flammes. — Usages. — Spectroscope. — Atmosphère du soleil..... 238 à 242
Bore..... 243
Acide borique. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Composition. — Usages..... 243 à 247
Silicium. — Historique. — Préparation. 248

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE, LE CHLORE, LE FLUOR, LE SOUFRE.

Acide silicique. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages. 249, 250
Chlorure de silicium..... 251
Fluorure de silicium..... 251
Acide hydrofluosilicique 252

FAMILLE DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE ET DU FLUOR.

Chlore..... 253 à 262
Brome..... 262 à 264
Iode..... 265 à 269

CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES EN FAMILLES.

Historique. — Combinaisons des métalloïdes avec l'hydrogène..... 269

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide chlorhydrique..... 270 à 276
Eau régale..... 277

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE SOUFRE.

Protochlorure de soufre..... 278 à 280

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE.

Chlorure d'azote..... 280

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Acide hypochloreux..... 281
Acide chloreux..... 283
Acide hypochlorique..... 284
Acide chlorique..... 284, 285
Acide perchlorique..... 285

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide bromhydrique..... 286

COMBINAISON DU BROME AVEC L'OXYGÈNE.

Acide bromique 287

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE, L'OXYGÈNE, L'AZOTE.

Acide iodhydrique..... 288
Acide iodique..... 289
Acide periodique..... 290
Iodure d'azote..... 290
Fluor..... 291

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide fluorhydrique..... 292

CYANOGÈNE ET SES COMPOSÉS.

Cyanogène..... 295
Acide cyanhydrique..... 298
Acide cyanique..... 301
Acide fulminique..... 302
Acide cyanurique..... 302
ANALOGIES DES COMBINAISONS FORMÉES PAR LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE CYANOGÈNE..... 302

LIVRE III

MÉTAUX

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

Différence entre les métalloïdes et les métaux..... 304

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX.

Fusibilité. — Cristallisation. — Forme des cristaux. — Volatilité. — Eclat. — Couleur. — Conductibilité. — Malléabilité. — Laminage. — Ductilité. — Ténacité..... 305 à 313

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX.

Classification. — Action de l'oxygène. ..... 313 à 319

PROCÉDÉS D'EXTRACTION DES MÉTAUX. 319 à 320
Oxydes métalliques..... 320 à 326
Sulfures ..... 326 à 331
Chlorures métalliques..... 331 à 333
Alliages métalliques..... 334 à 345

SELS

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

Sel. — Composition. — Propriétés 345 à 363
Lois de Berthollet.
Historique. — Action des acides, des bases, des sels sur les sels.... 363 à 369

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES PRINCIPAUX SELS.

Sulfates, sulfites, hyposulfites, azotates, phosphates, arseniates, arsénites, chlorates, carbonates, silicates, chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures..... 369 à 376
Potassium..... 376 à 381

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Hydrate de potasse..... 381 à 384

COMBINAISONS DU POTASSIUM AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE, LE FLUOR ET LE CYANOGÈNE.

Chlorure de potassium 384
Iodure de potassium..... 385
Bromure de potassium..... 386
Fluorure de potassium..... 386
Cyanure de potassium..... 387
Sulfocyanure de potassium 388
Sulfure de potassium..... 389
Pentasulfure de potassium, pyrophore de Gay-Lussac..... 390
Carbonates de potasse 393, 394
Sulfate de potasse..... 394, 395
Azotate de potasse..... 395 à 399
Chlorate de potasse..... 400, 401
Hypochlorite de potasse ou eau de Javelle. 402
Sodium 403

COMBINAISONS DU SODIUM AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, LE CHLORE.

Protoxyde de sodium ou soude..... 404
Monosulfure de sodium..... 404
Chlorure de sodium..... 405 à 408
Sulfate de soude..... 410, 411
Carbonates de soude..... 412 à 416
Azotate de soude..... 416, 417
Phosphate de soude..... 417
Borate de soude..... 418 à 420
Alcalimétrie 420
Sulfite et hyposulfite de soude... 422, 423
Hypochlorite de soude..... 423
Arséniate de soude..... 424, 425
Silicate de potasse et de soude..... 425

CARACTÈRES DES SELS DE POTASSE ET DE SOUDE.

..... 426

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE.

Historique..... 426
Chlorhydrate d'ammoniaque.... 427 à 429
Sulfate d'ammoniaque..... 429
Azotate d'ammoniaque 429
Phosphates d'ammoniaque 430
Sulfhydrate d'ammoniaque..... 431
Carbonates d'ammoniaque 432
CARACTERES DES SELS AMMONIACAUX..... 433
Lithium..... 433
Calcium..... 434

COMBINAISONS DU CALCIUM AVEC L'OXYGENE.

Chaux..... 434 à 437
Carbonate de chaux..... 437 à 440
Sulfate de chaux..... 440 à 444
Phosphates de chaux..... 445
Azotate de chaux..... 445
Hypochlorite de chaux..... 446 à 449
Chlorométrie..... 449
Chlorure de calcium..... 450
Fluorure de calcium..... 451
CARACTERES DES SELS DE CHAUX..... 451
Baryum..... 451

COMBINAISONS DU BARYUM AVEC L'OXYGÈNE.

Protoxyde de baryum ou baryte. — Préparation — Propriétés. — Usages. ..... 452 à 454
Bioxyde de baryum..... 454
Sulfate de baryte. — Historique. — Préparation. — Séparation de la céruse et du sulfate de baryte — Usages. 455, 456
Azotate de baryte..... 456
Carbonate de baryte..... 456
Chlorate de baryte..... 457
Sulfure de baryum..... 457
Chlorure de baryum..... 457
CARACTÈRES DES SELS DE BARYTE..... 458
Strontium..... 458
Oxyde de strontium ou strontiane..... 459
Azotate de strontiane..... 459
Sulfate de strontiane 460
Carbonate de strontiane..... 460
Sulfure de strontium..... 460
Chlorure de strontium..... 460
CARACTÈRE DES SELS DE STRONTIANE 461
Magnésium..... 462, 463
Magnésie..... 463
Chlorure de magnésium..... 464
Carbonates de magnésie..... 465
Magnésie blanche des pharmaciens.... 466
Sulfate de magnésie..... 467
Talc..... 468
CARACTÈRES DES SELS DE MAGNÉSIE..... 468
Aluminium..... 468 à 471
Alumine..... 472 à 474
Chlorure d'aluminium..... 474

Fluorure d'aluminium 475
Sulfate d'alumine..... 476
*Alun*s..... 477 à 480
Aluminate de soude..... 480
CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE..... 481
Argiles..... 481
Kaolin, feldspath, marnes..... 482, 483
Chaux hydrauliques. — Caractères. — Essai d'un calcaire. — Préparation. 483
Mortiers ordinaires et hydrauliques.... 485
Art céramique..... 486
Fabrication des diverses poteries. — Briques, carreaux..... 489
Porcelaine..... 491 à 496
Verres..... 496 à 503
Manganèse..... 503
Protoxyde de manganèse..... 504
Oxyde rouge de manganèse... 505
Sesquioxyde de manganèse..... 505
Bioxyde de manganèse..... 506 à 508
Protochlorure de manganèse..... 508
Sulfate de manganèse..... 509
Acétate de manganèse..... 510
Manganate et permanganate de potasse. 510, 511
CARACTÈRES DES SELS DE MANGANÈSE..... 512
Fer..... 512 à 515
Protoxyde de fer..... 516
Sesquioxyde de fer..... 516 à 518
Oxyde de fer magnétique, acide ferrique..... 519

COMBINAISONS DU FER AVEC LES PRINCIPAUX ACIDES.

Sulfates de fer..... 520 à 522
Azotate de fer, nitrosulfate de fer..... 523
Sulfures de fer..... 524 à 525
Chlorures de fer..... 525
Cyanoferrure de potassium..... 526
Prussiate rouge..... 528
Bleu de Prusse..... 528
CARACTÈRES DES SELS DE FER..... 529
Métallurgie du fer.— Méthode catalane. — Méthode des hauts fourneaux — Fonte. — Acier. — Acier Be semer. — Essai d'un minerai de fer.. 530 à 540
Chrome..... 541
Sesquioxyde de chrome. — Préparation. — Vert Guignet..... 542
Acide chromique..... 543
Chromates de potasse..... 544
Alun de chrome..... 545
Azotate de chrome..... 546
Chlorures de chrome..... 546
CARACTÈRES DES SELS DE CHROME..... 546
Nickel..... 547
Protoxyde de nickel..... 548
Sesquioxyde de nickel..... 548
CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL..... 548
Cobalt..... 549
Protoxyde de cobalt. — Préparation. — Bleu d'azur. — Usages..... 550
Bleu de cobalt..... 550
Outremer..... 551
Chlorure de cobalt..... 551
CARACTÈRES DES SELS DE COBALT..... 552
Zinc..... 552
Protoxyde de zinc..... 554
Sulfate de zinc..... 555
Carbonate de zinc..... 556
Chlorure de zinc..... 556
CARACTÈRES DES SELS DE ZINC 557
Métallurgie du zinc..... 557
Cadmium..... 558
Sulfure, iodure de cadmium.... 558, 559
CARACTÈRES DES SELS DE CADMIUM..... 559
Uranium..... 559
Sesquioxyde d'uranium..... 559
CARACTÈRES DES SELS D'URANIUM..... 561
Tungstène..... 561
Acide tungstique..... ... 562
Etain..... 562 à 565
Protoxyde d'étain..... 565
Bioxyde d'étain..... 566
Protosulfure d'étain..... 567
Bisulfure d'étain ou or massif..... 567
Chlorures d'étain..... 567 à 569
Composition d'étain..... 570
Stannate de soude..... 570
CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN..... 570
Métallurgie de l'étain — Essai d'un minerai d'étain..... 571
Antimoine..... 572
Protoxyde d'antimoine..... 573
Acide antimonique..... 574
Antimoniate de potasse..... 575
Hydrogène antimonié — Distinction de l'antimoine et de l'arsenic.... 575 à 577
Protosulfure d'antimoine..... 577
Kermès..... 578
Chlorures d'antimoine..... 579, 580
CARACTÈRES DES SELS D'ANTIMOINE..... 581
Métallurgie de l'antimoine..... 581
Cuivre..... 582 à 584
Protoxyde de cuivre..... 585
Bioxyde de cuivre..... 585
Sulfures de cuivre. — Analyse d'une pyrite cuivreuse..... 586
Chlorures de cuivre..... 587, 588
Azotate de cuivre..... 589
Sulfate de cuivre..... 589 à 591
Acétate de cuivre..... 592
Carbonates de cuivre..... 593
Arsénite de cuivre..... 593
Ammoniure de cuivre..... 593
Liqueur de Fehling..... 594
CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE..... 594
Métallurgie du cuivre. — Procédé pour reconnaître le cuivre dans un aliment. ..... 595 à 597
Plomb..... 597
Protoxyde de plomb..... 599
Bioxyde de plomb..... 600
Miniums..... 601
Acétate de plomb..... 601, 602
Sulfate de plomb..... 603
Carbonate de plomb..... 604
Azotate de plomb..... 605
Chlorures de plomb..... 606
Chromates de plomb..... 607

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB..... 607
Métallurgie du plomb. — Essai d'un minerai de plomb..... 608 à 610
Mercure..... 611 à 613
Oxydes de mercure..... 613
Azotates de mercure..... 614
Sulfates de mercure..... 614

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE, L'IODE, LE CYANOGÈNE

Chlorures de mercure..... 615
Iodures de mercure..... 617
Cyanure de mercure..... 618
Fulminate de mercure. — Capsules fulminantes..... 619
Bisulfure de mercure..... 620
CARACTERES DES SELS DE MERCURE..... 621
Métallurgie du mercure..... 621
Argent..... 623
Protoxyde d'argent..... 626
Azotate d'argent. — Préparation. — Propriétés. — Usages. — Argenture sur verre. — Argenture au trempé. — Argenture galvanique. — Applications diverses..... 622 à 631
Sulfate d'argent. — Problème sur la monnaie d'argent ou séparation des métaux qui y sont contenus..... 632
Chlorure d'argent..... 632
Bromure d'argent..... 633
Iodure d'argent..... 633
Cyanure d'argent..... 634
Fulminate d'argent..... 634
CARACTERES DES SELS D'ARGENT..... 635

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Fabrication de la monnaie..... 635
Analyse d'un alliage d'argent et de cuivre. — Fourneau de coupelle. — Procédé par la voie humide..... 636
Métallurgie de l'argent..... 640
Or..... 642
Hyposulfite de soude et d'or ou sel de Fordos et Gélis..... 644
Acide aurique..... 645
Sesquichlorure d'or. — Pourpre de Cassius..... 646
Fulminate d'or..... 647
CARACTÈRES DES SELS D'OR..... 647
Applications de l'or — Dorure au trempé. — Dorure galvanique. — Dorure sur fer..... 648 à 650
Monnaies d'or. — Titres. — Fabrication. — Analyse. — Essai des orfèvres. — Procédé pour extraire l'or des résidus. — Traitement des cendres d'orfèvre. — Extraction de l'or à la surface des bois dorés. — Extraction de l'argent des couverts argentés, des résidus photographiques.. 650 à 654
MÉTALLURGIE DE L'OR..... 654
Platine..... 655 à 658
CARACTERES DES SELS DE PLATINE..... 658
Platinage sur verre..... 658

APPENDICE AUX MÉTAUX.

Rubidium, cæsium, thallium.... 659 à 661

LIVRE IV

CHIMIE ORGANIQUE

Chimie organique. — Objets. — Principes immédiats.— Elémentaires. 662 à 664
Analyse élémentaire. — Opération préliminaire..... 664 à 668

ANALYSE D'UNE MATIERE NON AZOTÉE.

Pratique..... 668 à 670

ANALYSE D'UNE MATIÈRE AZOTÉE.

Procédé. — Application au dosage de la farine. — Dosage de l'azote par la chaux sodée. — Préparation de la chaux sodée, de l'oxalate de chaux. — Détermination de la formule chimique..... 670 à 675

ACIDES ORGANIQUES.

Acide acétique.— Historique.— Préparation.— Propriétés.— Usages. 676 à 682
Acétates. — Acétate de chaux, de soude, de plomb, de cuivre, d'alumine. 682
Acide formique..... 683
Acide tartrique..... 684 à 686
Tartrates. — Crème de tartre. — Emétique..... 686 à 688
Acide citrique..... 688 à 690
Acide oxalique..... 690 à 692
Oxalates — Bioxalate de potasse ou sel d'oseille. — Oxalate d'ammoniaque. — Action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque..... 693
Acide malique..... 693
Tabac à priser..... 694
Acide lactique..... 694
Acide butyrique..... 695
Acide pectique..... 696

ACIDES ASTRINGENTS.

Tannin ou acide tannique..... 697
Acide gallique et pyrogallique. Caractères distinctifs du tannin, de l'acide gallique de l'acide pyrogallique..... 700
Tannage des peaux..... 700 à 702

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

Alcaloïdes du quinquina. — Quinine. — Sulfate de quinine.—Cinchonine. 703 à 705
Alcaloïdes de l'opium. — Opium. — Morphine. — Codéine.— Narcotine. 705 à 707
Alcaloïdes des strychnées. — Strychnine. — Brucine. — Curarine. — Nicotine. —Fabrication du tabac 708, 709
Alcaloïdes du café et du thé. — Café. — Caféine. — Falsification du café. — Action sur l'économie animale. 710 à 712

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

Ammoniaques composées. — Amides — Diamides. — Triamides..... 712
Aniline..... 714

COMPOSÉS NEUTRES.

Cellulose. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages. 714 à 717
Bois ou ligneux. — Historique. — Propriétés. — Conservation. — Usages. ..... 717 à 720
Pyroxyle, coton-poudre, collodion. — Historique. — Préparation. — Propriétés. — Usages..... 720
Fabrication du papier..... 723, 724
Matières amylacés. — Historique. — Constitution de la pomme de terre. — Préparation de la fecule, de l'amidon. — Usages..... 725 à 730
Usages du gluten..... 731

PRODUITS DÉRIVÉS DE LA FÉCULE.

Fécule de marron d'Inde, de fève. — Léiocome..... 731, 732
Dextrine..... 732
Diastase..... 733
Gommes..... 733, 734
Sucres..... 735
Sucre de lait..... 736
Glucose..... 737 à 740
Sucre de canne. — Révivification du noir animal..... 740 à 746
Blé, farine, pain..... 747 à 749
Maladies des céréales. — Chaulage.... 749

BOISSONS FERMENTÉES.

Vins..... 751 à 755
Bière..... 755 à 757
Cidres, Poiré..... 757
Fermentations. — Historique... 758 à 761
Alcools..... 761 à 767
Esprit de bois..... 767
Alcool amylique..... 768

ACTION DES ACIDES SUR LES ALCOOLS.

Acide sulfovinique..... 770
Ether..... 771 à 773
Ethers composés..... 773
Ether acétique..... 774
Ether oxalique..... 774
Ether nitrique..... 775
Ether benzoïque, butyrique, glycérique. 775
Ether iodhydrique..... 776
Ether amylique ioduré..... 776
Chloroforme..... 777
Aldéhydes. — Aldéhyde éthylique. — Vert d'aniline..... 778, 779
Chloral..... 781
Acétones..... 781, 782
Glycols..... 782 à 784
Résines. — *Gommes-résines.* — *Essences*..... 784
Térébenthine..... 785
Résine copal. — *Résine laque.* — *Résine animée*..... 787, 788
Résine de gaïac. — Gomme gutte. — Résine de jalap. — Sang-dragon. — Succin ou ambre jaune..... 788, 789
Baumes..... 790
Benjoin..... 790
Baume de tolu..... 791
Baume du Pérou..... 791
Baume de styrax, de liquidambar, de la Mecque..... 791
Huiles essentielles ou essences. — Essence de térébenthine. — Essence de citron..... 792 à 795
Camphre..... 795
Essence d'anis..... 797
Plantes principales qui donnent des essences..... 797
Essence d'amandes amères..... 798
Chlorures de benzoïle..... 799
Acide benzoïque..... 799
Essence de cannelle..... 800
Acide cinnamique..... 801
Caoutchouc..... 801
Gutta-percha..... 805
Corps gras..... 806
Huiles..... 807
Graisses végétales..... 809
Suif..... 810
Saponification des corps gras.—Bougies. — Fabrication des savons.... 813 à 815
Acides gras. — Acide stéarique, margarique, oléique. — Glycérine.. 815 à 819
Cire animale..... 821
Matières animales. — Sang. — Fibrine. — Serum, albumine ..... 821 à 823
Lait..... 823 à 827
Fromages..... 827
Œufs..... 828
Gélatine..... 828
Sucre de gélatine ou glycocolle..... 830

SÉCRÉTIONS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Urine. — Composition et préparation de l'urée. — Bile..... 831
Acide urique..... 832
Alloxane..... 333
Murexide..... 833
Acide hippurique..... 834
Usages des urines..... 835

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE.

Historique. — Distillation du goudron de houille..... 836

Benzine..... 837
Huiles lourdes..... 838
Acide phénique..... 838
Naphtaline..... 339
Nitrobenzine..... 840
Aniline..... 841
Violet d'aniline..... 842, 845
Rouge d'aniline..... 843
Bleu d'aniline..... 845
Acide picrique..... 846

MATIERES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Acide rosolique..... 847
Péonine..... 847
Azuline..... 848

PRODUITS DE LA DISTILLATION DES BOIS.

Paraffine..... 848
Créosote..... 850

MATIERES COLORANTES NATURELLES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION.

Tableau des matières colorantes. — Propriétés..... 851
Indigo. — Historique. — Préparation. — Indigotine. — Propriétés. — Usages. — Cuves d'indigo. — Carmin d'indigo. — Bleu distillé. — Analyse de l'indigo..... 853 à 858
Campêche..... 858
Orcanette..... 859
Carthame..... 860
Garance — Alizarine. — Purpurine. — Fleur de garance. — Carmin de garance. — Charbon sulfurique. — Garancine. — Pinkoffine. — Garanceux..... 861 à 864
Bois de Brésil..... 864
Santal..... 864
Orseille. — *Tournesol.* — Préparation. — Pourpre française..... 866
Cochenille..... 867
Lac-dye..... 868
Kermès..... 868
Curcuma..... 868
Bois de Cuba..... 869
Quercitron..... 870
Fustet..... 870
Gaude..... 871
Graine de Perse et d'Avignon..... 872
Couleurs jaunes secondaires. — Sarrette. — Genêt. — Safran. — Epine-vinette. — Gardenia..... 872
Rocou..... 873
Cachou..... 874
Vert de chine..... 875
Couleurs composées. — Orangé — Vert. — Noir et gris..... 875
Fibres textiles. — Propriétés. — Séparation de la laine, de la soie et du coton. — Phormium tenax... 876 à 879
Blanchiment des fibres textiles..... 879
Mordançage..... 884
Teinture et impression..... 885
Analyse chimique. — Méthode d'analyse pour reconnaître un métal, une base, un acide, un sel..... 887 à 907
Notice biographique et bibliographique sur les principaux chimistes auxquels la science doit ses progrès.... 903 à 912
Problèmes de chimie..... 913 à 915

TABLE ALPHABÉTIQUE

Acétates..... 682
— de cuivre..... 591
— de manganèse..... 510
— de plomb..... 602
Acétones..... 781
Acétylène..... 225
Acier..... 537
Alcalis organiques..... 702
Alliages..... 334
Amidon..... 727
Analyse des matières organiques..... 664
Acide acétique..... 676
— antimonique..... 574
— arsenieux..... 178
— arsénique..... 180
— sulfo-arsénique..... 187
— azoteux..... 133
— azotique..... 136
— hypoazotique..... 134
— benzoïque..... 799
— borique..... 243
— butyrique..... 695
— carbonique..... 208
— hypochloreux..... 281
— chloreux..... 283
— hypochlorique..... 284
— chlorique..... 284
— perchlorique..... 285
— chromique..... 543
— cinnamique..... 801
— citrique..... 688
— cyanhydrique..... 298
— cyanique..... 301
— cyanurique..... 302
— bromique..... 287
— bromhydrique..... 286
— chlorhydrique..... 270
— fluorhydrique..... 292
— formique..... 683
— fulminique..... 302
— hippurique..... 834
— gallique..... 698
— pyrogallique..... 698
— iodique..... 289
— periodique..... 290
— iodhydrique..... 288
— lactique..... 694
— malique..... 693
— oxalique..... 690
— pectique..... 696
— phénique..... 838
— hypophosphoreux..... 169
— phosphoreux..... 168
— phosphorique..... 162
— phosphatique..... 169
— picrique..... 846
— rosolique..... 847
— sélénhydrique..... 127
Acide hydrofluosilicique..... 252
— silicique..... 249
— stéarique..... 819
— margarique..... 819
— oléique..... 819
— sulfhydrique..... 119
— sulfovinique..... 770
— sulfureux..... 96
— hyposulfureux..... 117, 118
— sulfurique..... 103
— tartrique..... 684
— tungstique..... 562
— urique..... 832
Air..... 52
Albumine..... 823
Alcalimétrie..... 420
Alizarine..... 861
Alloxane..... 833
Allumettes..... 161
Alcools..... 761
Alcool..... 762
— méthylique..... 767
— amylique..... 768
Aldéhydes..... 778
Aldéhyde éthylique..... 779
Alizarine..... 861
Aluminium..... 468
Alumine..... 472
Aluminate de soude..... 480
Alun..... 477
— de potasse..... 477
— de chrome..... 545
Ammoniaques composées..... 712
Ammoniaque..... 143
Ammoniure de cuivre..... 593
Analyse. — (Méthode pour reconnaître les bases, les acides et les sels)..... 887
Aniline..... 714
— violet d'aniline..... 841
— rouge..... 842
— bleu..... 845
Anthracite..... 193
Antimoine..... 572
Antimoniate de potasse..... 575
Appareil de Marsh..... 184
Argent..... 623
Argiles..... 481
Arsenic..... 176
Arséniate de soude..... 424
Arsénite de cuivre..... 593
Art céramique..... 486
Azote..... 47
Azotate de baryte..... 456
— de chaux..... 445
— de cuivre..... 589
— d'ammoniaque..... 429
— d'argent..... 626
— de chrome..... 546

Azotate de fer 523
— de mercure 614
— de potasse 395
— de plomb 605
— de soude 416
— de strontiane 459
Azuline 848
Baryum 451
Baumes 790
— de Tolu 791
— du Pérou 791
— de styrax 791
— de liquidambar 791
— de la Mecque 791
Benjoin 790
Benzine 837
Beurre 826
Bile 832
Bière 755
Biographie des chimistes 903
Blanchiment 879
Blé 747
Bleu de cobalt 550
— de Prusse 528
Bois 717
— de Brésil 862
— de Campêche 858
— de Cuba 869
— de santal 864
Borate de soude 418
Bore 243
Bougies 814
Brome 262
Bromure d'argent 633
— de potassium 386
Bronzes 338
Brucine 708
Cachou 874
Cadmium 558
Cæsium 659
Café 710
Calcium 434
Camphre 796
Caoutchouc 801
Caractères des sulfates, azotates, phosphates, arséniates, arsénites, chlorates, borates, silicates, chlorures, bromures, fluorures, cyanures 369
Carbonates d'ammoniaque 431
Carbonate de baryte 456
— de chaux 437
— de cuivre 593
— de magnésie 465
— de plomb 604
— de potasse 391
— de soude 412
— de strontiane 460
— de zinc 556
Carbone 187
Carthame 860
Cellulose 714
Céréales (maladies) 749
Chalumeaux 45
Charbon de cornue 197
— de bois 198
Charbon d'os 203
Chaulage 749
Chaux 434
— hydraulique 483
Chimie organique 662
Chloral 781
Chlorate de baryte 457
— de potasse 400
Chlore 253
Hypochlorite de chaux 446
— de potasse 402
— de soude 424
Chlorhydrate d'ammoniaque 427
Chloroforme 777
Chlorométrie 449
Chlorure d'aluminium 474
— d'antimoine 579
— d'argent 632
— d'azote 280
— de baryum 457
— de benzoïle 799
— de calcium 450
— de cobalt 551
— de cuivre 586
— d'étain 567
— d'éthyle 776
— de fer 525
— de magnésium 464
— de manganèse 508
— de mercure 615
— d'or 646
— de phosphore 175
— métalliques 331
— de plomb 606
— de potassium 384
— de silicium 251
— de sodium 405
— de soufre 278
— de strontium 460
— de zinc 556
Chrome 541
Chromate de plomb 607
Chromates de potasse 544
Cidre 757
Cinchonine 705
Cire 821
Classification 313
Cobalt 549
Cochenille 867
Codéine 707
Coke 196
Collodion 722
Corps gras 806
Coton-poudre 720
Coupellation 636
Crème de tartre 686
Créosote 850
Cristallisation 4, 306, 352
Cuivre 582
Curarine 709
Curcuma 868
Cyanogène 295
Cyanure d'argent 634
— de mercure 618
Cyanoferrure de potassium 526

Cyanure de potassium..... 387
Dextrine..... 732
Diamant..... 188
Eau..... 65
— oxygénée..... 85
Eau régale..... 277
Emétique..... 688
Enlevage..... 886
Esprit de bois..... 767
Essences..... 784
Essence de térébenthine..... 794
— de citron..... 794
— de carvi..... 794
— de bergamote..... 794
— de genièvre..... 794
— d'anis..... 797
— d'amandes amères..... 798
— de cannelle..... 800
Etain..... 562
Ethers..... 771
Ether acétique..... 774
— oxalique..... 774
— nitrique..... 775
— benzoïque..... 775
— butyrique..... 775
— amylique..... 775
— glycérique..... 775
Farines..... 747
Fécule..... 726
Feldspath..... 482
Fer..... 512
Fermentation..... 758
Fibres textiles..... 876
Fibrine..... 822
Flamme..... 238
Fluor..... 291
Fluorure d'aluminium..... 475
— de bore..... 247
— de calcium..... 451
— de potassium..... 386
— de silicium..... 251
Fonte..... 537
Fromages..... 827
Fulminate d'argent..... 634
— de mercure..... 619
— d'or..... 647
Fusion aqueuse, ignée..... 355
Fustet..... 870
Galvanoplastie..... 361
Garance..... 861
Gaude..... 871
Gaz de l'éclairage..... 21
Gelatine..... 723
Glucose..... 833
Glycols..... 877
Gommes..... 783
Gomme résine..... 487
— gutte..... 789
Gommeline..... 731
Graine de Perse, d'Avignon..... 872
Graisses végétales..... 809
Graphite..... 191
Gutta-percha..... 805
Hématosine..... 822
Houilles..... 194
Huiles..... 807
— essentielles..... 792
Hydrogène..... 22
— arsenié..... 182
— phosphoré..... 170
— protocarboné..... 222
— bicarboné..... 226
Impression..... 885
Indigo..... 853
Iode..... 265
Iodure d'argent..... 633
— de cadmium..... 559
— d'éthyle..... 776
— d'amyle..... 767
— de mercure..... 617
— de potassium..... 385
Kermès..... 578, 868
Kaolin..... 482
Lac-dye..... 868
Lait..... 823
Laiton..... 342
Léiocome..... 732
Ligneux..... 717
Lignites..... 193
Liqueur de Fehling..... 594
Lithine..... 433
Lois de Berthollet..... 363
— des proportions multiples..... 349
Magnésie..... 463
Magnésium..... 462
Manganate de potasse..... 510
Permanganate..... 511
Manganèse..... 503
Marnes..... 483
Mastic..... 789
Mélanges réfrigérants..... 357
Mercure..... 611
Miniums..... 600
Monnaies d'or..... 650
Mordançage..... 884
Morphine..... 706
Mortiers..... 485
Murexide..... 833
Naphtaline..... 839
Narcotine..... 707
Nickel..... 547
Nicotine..... 709
Nitrobenzine..... 840
Nitrosulfate ferrique..... 523
Nomenclature chimique..... 5
Noir de fumée..... 201
Œufs..... 828
Opium..... 705
Or..... 645
Orcanète..... 859
Orpiment..... 186
Orseille..... 865
Outremer..... 551
Oxalates..... 693
Oxamides..... 693
Oxydes d'azote..... 129
— protoxyde.....
— bioxyde d'azote..... 131
Oxyde d'antimoine..... 573
— d'argent..... 625

Oxyde de baryum..... 452
— de carbone..... 204
— de chrome..... 542
— de cobalt..... 550
— de cupro-ammonium..... 715
— de cuivre..... 584
— d'étain..... 564
— de fer..... 516
— de manganèse..... 504
— de mercure..... 613
— métalliques..... 320
— de nickel..... 548
— d'or..... 644
Oxydes de potassium..... 381
— de plomb..... 599
— de sodium..... 404
— de strontium..... 459
— d'uranium..... 559
— de zinc..... 554
Oxygène..... 33
Ozone..... 41
Papier..... 723
Paraffine..... 848
Phosphates d'ammoniaque..... 430
— de chaux..... 444
— de soude..... 417
Phosphore..... 154
Platine..... 655
Plomb..... 597
Plombagine..... 191
Péonine..... 847
Poiré..... 757
Pomme de terre..... 725
Porcelaine..... 491
Potassium..... 376
Poteries..... 489
Poudres..... 399
Pourpre de Cassius..... 646
Pourpre française..... 866
Principes immédiats..... 663
— élémentaires..... 664
Problèmes..... 913
Propriétés des corps..... 2
— des métaux..... 305
Pyrophore de Gay-Lussac..... 390
Pyroxyle..... 720
Quercitron..... 870
Quinine..... 703
Résines..... 784
Rocou..... 873
Rubidium..... 659
Sandaraque..... 789
Sang..... 821
Santal..... 862
Savons..... 814
Sérum..... 823
Sels..... 345
Sélénium..... 127
Silicium..... 248
Silicates de potasse..... 425
— de soude..... 425
Sodium..... 403
Soufre..... 88
Spectroscope..... 241
Stannate de soude..... 570
Strontium..... 458
Strychnine..... 708
Sucres..... 735
Suif..... 810
Sulfate d'alumine..... 476
— d'ammoniaque..... 429
— d'argent..... 631
— de baryte..... 455
— de chaux..... 440
— de cuivre..... 589
— de fer..... 520
— de magnésie..... 467
— de manganèse..... 509
— de mercure..... 614
— de plomb..... 603
— de potasse..... 394
— de quinine..... 704
— de strontiane..... 460
— de soude..... 422
Sulfures..... 326
— d'antimoine..... 577
— d'argent..... 632
— de baryum..... 457
— de cadmium..... 558
— d'étain..... 567
— de fer..... 524
— de mercure..... 620
— de potassium..... 388
Sulfocyanure de potassium..... 388
Sulfure de carbone..... 218
— de sodium..... 404
— d'hydrogène..... 126
— d'arsenic..... 186
— de strontium..... 460
— de zinc..... 555
Tabac à priser..... 694
Tannage..... 700
Tannin..... 696
Teinture..... 885
Tellure..... 127
Térébenthine..... 785
Thallium..... 659
Thé..... 710
Tourbe..... 195
Tournesol..... 865
Tungstène..... 561
Uranium..... 559
Urée..... 831
Urine (usages)..... 831, 835
Verres..... 496
Vert de Chine..... 875
Vins..... 751
Zinc..... 552

Paris. — E. De Soye, imprimeur, 2, place du Panthéon.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 069870787